

50280

S 2382/221

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIX

FASCICULUS 4

AUSHAF 19 (4) 319—462 (1973)

HU ISSN 0001—6721

1976 JUL 08



SZEGED, HUNGARIA
1973



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIX

FASCICULUS 4

AUSHAF 19 (4) 319—462 (1973)

HU ISSN 0001—6721

SZEGED, HUNGARIA

1973

Adiuvantibus

M. BARTÓK, L. CSÁNYI, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN, I. KETSKEMÉTY,
F. MÁRTA, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

redigit

KÁLMÁN KOVÁCS

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, G. BERNÁTH et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

KOVÁCS KÁLMÁN

A szerkesztőbizottság tagjai:

BARTÓK M., CSÁNYI L., FEJES P., GILDE F., HUHN P., KETSKEMÉTY I.,
MÁRTA F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

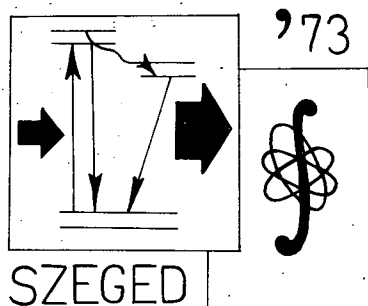
ANDOR J., BERNÁTH G. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

CONFERENCE ON LUMINESCENCE



PROGRAM

27. August 1973.

10.00—10.30

Opening of the Conference

Speakers:

Prof. *I. Ketskeméty*, Chairman of Organizing Committee

Prof. *I. Kovács*, Chairman of the Spectroscopical Committee of the Hungarian Academy of Sciences

Prof. *L. Leindler*, Dean of the Faculty of Science, Attila József University

Doc. *J. Hevesi*, Secretary of the Organizing Committee

First Session of the Conference

Chairman: *G. P. Gurinovich*

11.00—12.30

N. A. Borisevich, V. V. Gruzinskii: Time-resolved Spectral Characteristics of Lasing Solutions of Complex Molecules

Second Session of the Conference

Chairman: *V. V. Gruzinskii*

15.00—15.50

C. Bojarski:

Resonance Migration of Excitation Energy in Luminescent Solutions

15.50—16.20

D. Leupold, R. König, B. Voigt:

Red and Blue Fluorescence of Laser-excited Cryptocyanine Dye Solutions

16.20—17.30

M. Hauser, U. Klein:

Fluorescence and Excimer Kinetics in Micellar Solutions

28. August 1973.

9.00—14.30 Excursion

Third Session of the Conference

Chairman: *C. Bojarski*

- 15.00—16.10 *G. P. Gurinovich:*
Energetics and States of Pigment Molecules in Solutions and in Biological Systems
- 16.10—16.30 *M. Frontskoviyak, V. Gerhold, V. Susla:*
Time-Delayed Luminescence Spectra of ZnS (Pb) Phosphors Excited by Ruby Laser at $E = 1,78 \text{ eV}$
- 16.30—17.50 *L. Szalay, J. Hevesi, E. Lehoczki:*
Molecular Fluorescence and Photosynthesis

29. August 1973.

- 8.15—10.00 Visit to the Institute of Experimental Physics
- 10.15—10.45 Short films

Fourth Session of the Conference

Chairman: *D. Leupold*

- 11.00—11.20 *L. Vize, F. Pintér, L. Gáti:*
On First Order Coherence of the Radiation of a Dye-Laser
- 11.20—11.40 *E. Farkas, L. Kozma, F. Pintér:*
Effect of Photodecomposition on Laser Parameters of Solutions
- 11.40—12.15 *I. Ketskeméty, L. Kozma:*
Spontaneous and Induced Emission of Organic Dye Solutions
- 12.15—12.50 *L. Kozma, B. Rácz, I. Ketskeméty:*
Lasing of Mixed Solutions

12.40

Closing of the Conference

Speaker:

Prof. L. Szalay

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ОРГКОМИТЕТА ПРОФЕССОРА И. КЕЧКЕМЕТИ

Уважаемые товарищи, друзья!

Горячо приветствую в Сегеде всех Вас, дорогих участников Конференции по Люминесценции. Эта Конференция осуществилась по материальной и моральной поддержке Академии Наук Венгрии, Сегедского университета им. Аттилы Йожефа и Общества им. Лоранда Этвеша и является одним из мероприятий текущего года Академии Наук Венгрии.

Когда у Научно — исследовательского отделения люминесценции и полупроводников АНВ родилась мысль организовать Конференцию по Люминесценции в Сегеде, мы задались целью дать возможность сегедским исследователям, занимающимся молекулярной люминесценцией, спектроскопией и жидкостными лазерами, послушать лекции ведущих отечественных и иностранных исследователей по этим темам и принять участие в дискуссиях. И хотя мы одновременно отчитываемся о результатах, достигнутых в Сегеде, мы подчеркиваем, что хотели бы учиться у приглашенных участников новым мыслям и новым методам исследований.

Известно, что под руководством академика Будо на Кафедре экспериментальной физики Сегедского университета на протяжении двадцати лет велись интенсивные исследования по теме фотолюминесценции жидкостей. На основе этих исследований в конце 60-ых годов были начаты, с одной стороны, исследования жидкостных лазеров, с другой стороны, — биофизические исследования.

Мы составили именной список гостей нашего немногочисленного симпозиума по фамилиям тех исследователей, которые работают в научной области, близкой нам. К сожалению, несколько известных ученых было вынуждено отказаться от участия в нашем симпозиуме из-за временных совпадений с другими конференциями и по другим причинам. Однако я думаю, что несмотря на это работа Конференции будет успешной, так как все присутствующие участники являются знающими специалистами в области исследований люминесценции и лазеров. Более того, на нашей Конференции, созванной сознательно в небольшом составе, мы имеем гораздо больше времени для полезного обмена мнениями, чем в случае огромных международных конференций, столь часто устраиваемых в последнее время. По программе Конференции, которую знают наши дорогие гости, мы посмотрим лаборатории Научно-исследовательского отделения АНВ, работающего на Кафедре экспериментальной физики, в состав которого, с научной точки зрения, входит и Кафедра биофизики. Все сотрудники научно-исследовательского отделения с большим удовольствием ждут дорогих гостей.

Еще раз горячо и сердечно приветствую всех участников Конференции по Люминесценции и желаю плодотворной работы. Я объявляю Конференцию открытой.

СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Н. А. БОРИСЕВИЧ, В. В. ГРУЗИНСКИЙ

Институт физики АН БССР г. Минск

Рассмотрены особенности временной зависимости спектров генерации производных нескольких соединений при лазерной и ламповой накачке. Обсуждаются причины временной зависимости спектров генерации. Изучена кинетика для ряда растворов.

Важной особенностью генерации органических молекул является то, что она обусловлена переходами между широкими зонами уровней электронно-колебательной энергии [1]. В результате коэффициент усиления $K_{\text{ус}}$ плавно изменяется в достаточно большом спектральном диапазоне, а полоса генерации $\Delta\lambda^{\text{ген.}}$ достигает десятков нм. Она может сложным образом развиваться во времени. Вследствие большой ширины заселенных энергетических уровней, принимающих участие в генерации, осуществляется также перестройка длины волны генерируемого излучения с помощью селектирующих устройств, изменения концентрации раствора, растворителя, температуры, добротности неселективного резонатора и другими способами. Достигнут максимальный диапазон перестройки $\Delta\lambda_{\text{пер.}}^{\text{ген.}} \sim 200$ нм.

Изучение развития спектра генерации во времени $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ позволяет получить информацию о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в поле мощной световой волны и более детально рассмотреть механизм генерации. Можно также решить обратную задачу и получить сведения о спектроскопических свойствах вещества в режиме генерации. Не менее важна и третья задача — осуществление стабильной во времени полосы генерации и формирование зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ для конкретных целей.

В начальный период особенно заметно влияют на параметры генерации нестационарность заселения уровней энергии и нестационарные краевые потери.

В значительной мере ход временной зависимости спектра генерируемого излучения может определять характер и степень уширения электронно-колебательных уровней энергии. Механизм этих процессов различается для внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Существенное влияние на $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ оказывают вредные наведенные потери, возникающие в процессе генерации. Эти потери в общем случае селективны по частоте $K_{\text{пот.}}(\lambda, t)$. Они могут быть обусловлены перепоглощением излучения генерации и накачки при $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_1^* \rightarrow S_n^*$ переходах; накоплением молекул n_T на метастабильном уровне T_1 с последующим переходом $T_1 \rightarrow S_0$ и поглощением излучения генерации и накачки при $T_1 \rightarrow T_n$; разрушением моле-

кул под действием радиации накачки, приводящим к уменьшению числа активных для генерации центров; увеличением поглощения в полосе генерации устойчивыми и неустойчивыми продуктами фотореакций; термическими и оптоакустическими искажениями резонатора и др.

Конкуренция рассмотренных выше процессов должна приводить к сложным изменениям интенсивности $W^{\text{ген.}}(t)$ и смещениям спектра генерируемого излучения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ во времени. При анализе спектрально-временных зависимостей важно выделить из большого числа причин определяющие.

Степень влияния различных причин на изменение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ и $W^{\text{ген.}}(t)$ зависит от длительности $t_{\text{нак.}}$ и крутизны фронта $t_{\text{фр.н.}}$ импульса накачки.

Рассмотрим сначала зависимость $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при коротких длительностях $t_{\text{нак.}} < 0,1$ мксек, в основном при лазерной накачке.

Для изучения спектрально-временных характеристик генерации необходимо одновременно достаточно хорошее спектральное и временное разрешение. Непосредственная развертка спектра на установке, сочетающей спектрограф и скоростной ЭОП или высокоскоростную фотокамеру, является наиболее точным методом.

Обнаружены следующие изменения $\lambda^{\text{ген.}}$ во времени:

1) независимость $\lambda^{\text{ген.}}_{\text{max}}(t)$ и сужение полосы генерации к концу импульса вследствие увеличения наведенных потерь (рис. 1.1) [2];

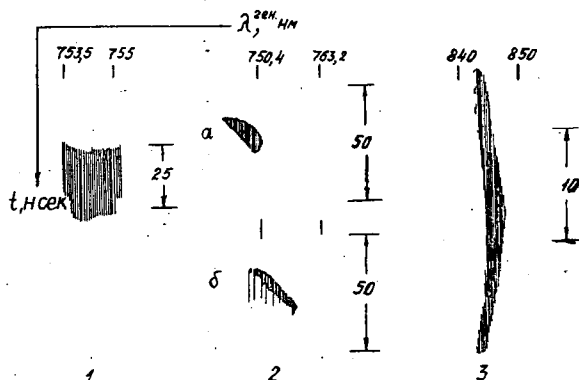


Рис. 1. Зависимость спектров генерации во времени: С1—А1-фталочианин в этаноле (1); криптоцианин в глицерине (2), а — около порога, б — выше порога в 50 раз; 3,3 — диэтилтрикарбонцианин иодид в диметилсульфоксиде (3).

2) смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в длинноволновую сторону [2, 3]; например, в случае криптоцианина в глицерине интегральный во времени широкий спектр генерации (300 см^{-1}) образуется в результате смещения со скоростью $3\text{—}10 \text{ см}^{-1}/\text{нсек}$ мгновенного спектра шириной около 45 см^{-1} (рис. 1.2) [2];

3) смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ сначала в длинноволновую сторону, а затем в коротковолновую (рис. 1.3) [4];

4) смещение спектра генерации во времени в коротковолновую сторону, наблюдавшееся осциллографическим методом [5].

Таким образом кажущийся широким суммарный во времени спектр генерируемого излучения может быть образован смещающимся во времени узким спектром.

Рассмотрим сначала длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$. Для раствора родамина В в этаноле [6] была обнаружена зависимость скорости смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ от добротности резонатора и концентрации раствора и установлено, что наименьшее длинноволновое смещение происходит при малой концентрации ($c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ м/л) и низкой добротности резонатора ($R_0 = 0,9$; $R_2 = 0,04$).

Такое же смещение для нескольких классов соединений (рис. 2) обнаружено в работе [7]. Для родамина 6Ж (рис. 2,3) скорость смещения мгновенного

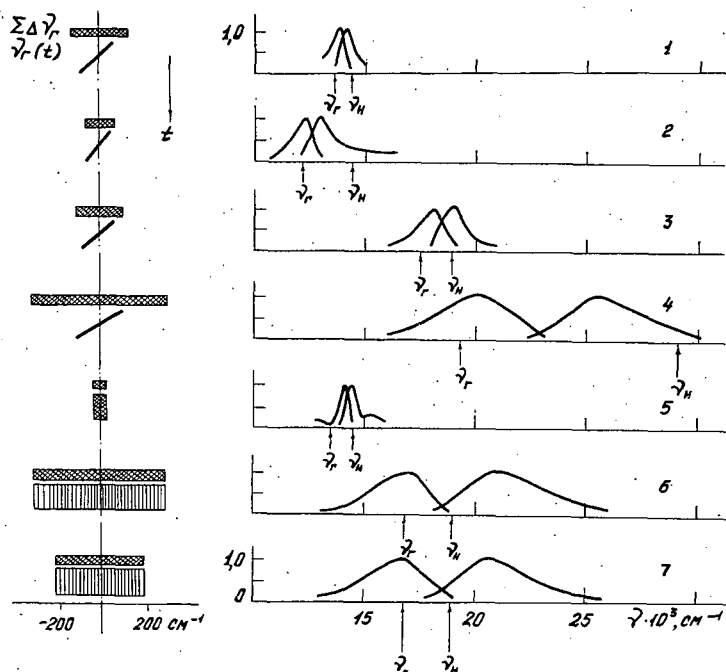


Рис. 2. Спектры генерации, поглощения и флуоресценции (ν_2 и ν_n — частоты генерации и накачки, $\Sigma \Delta \nu_2$ — интегральный во времени спектр генерируемого излучения): 1 — криптоцианин в глицерине; 2 — 3,3'-диэтилтиакарбоний в метаноле; 3 — родамин 6Ж в этаноле; 4 — 3-амино — N — фталимид в этаноле; 5 — хлороалломиновый фталоцианин в этаноле; 6 — 3,6-тетраметилдиамино — N — метилфтальимид в этаноле; 7 — 3-диметиламино-6-метиламино — N — метилфтальимид в этаноле.

спектра генерации не зависит от температуры раствора при ее увеличении от комнатной до 60 °С.

В работах [2,3] предполагалось, что и длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ связано с малыми скоростями релаксаций франк-кондоновских колебатель-

ных уровней неоднородно-уширенного основного электронного состояния, которые достигаются в режиме стимулированного испускания. Заполнение этих уровней приводит к смещению максимума кривой усиления в сторону больших длин волн. Эта интерпретация согласуется с результатами экспериментов по просветлению растворов в поле мощной световой волны [8]. Так для криптоцианина наблюдалось «прожигание щели» в спектре поглощения ($\lambda_{\text{ген.}}(t)$ смещается в длинноволновую сторону), а для фталоцианина интенсивность поглощения уменьшалась по спектру равномерно ($\lambda_{\text{ген.}}(t)$ не смещается).

Авторами работы [7] также высказано предположение, что причиной длинноволнового смещения является неоднородность уширения электронно-колебательных спектров изученных веществ, природа которых носит внутримолекулярный характер. При этом предполагается неоднородность уширения и возбужденного электронно-колебательного состояния. Молекулы разделены на две группы. К одной из них отнесены соединения, обладающие конфигурационными неоднородно уширенными спектрами, для которых наблюдается длинноволновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$. К другой группе отнесены соединения с однородноуширенными релаксационными спектрами, для которых смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ отсутствует.

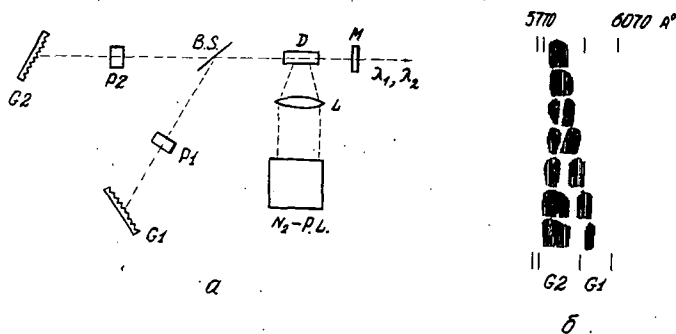


Рис. 3. Перестройка полосы генерируемого излучения раствора родамина 6Ж в метаноле при накачке излучением ОКГ на азоте: а) Экспериментальная установка. (D — кювета с раствором, $B.S.$ — полупрозрачное зеркало, G — решетки, P — поляризаторы, L — фокусирующая линза, N_2-PL — импульсный ОКГ, M — выходное зеркало); б) Пример перестройки полосы генерации при вращении решетки 1.

Недавно [9] на основе изучения взаимной зависимости интенсивности двух полос генерации, полученных в сложном резонаторе с двумя дифракционными решетками¹ (рис. 3), перестраивающими область генерации, предположено, что для раствора родамина 6Ж в метаноле имеет место однородное уширение спектров. Однако конкуренция полос уменьшается, когда они имеют примерно одинаковую интенсивность, т. е. когда опыт поставлен корректно.

¹ Ранее [10] была получена двухполосная генерация в сложном резонаторе, образованном стенками кюветы и зеркалом с решеткой. При несовпадении осей резонаторов оба пучка генерируемого излучения пространственно разделены.

Авторы работы [11] на основе полученных ими зависимостей интегрального во времени спектра генерируемого излучения от температуры, а работы [5] на основе зависимостей $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ связывают смещения $\lambda^{\text{ген.}}$ с межмолекулярными релаксациями. Они считают, что в условиях преобладающей роли процессов вынужденного испускания происходит резкое сокращение средней продолжительности \bar{t} пребывания молекул в возбужденном состоянии, которая может стать соизмеримой со временем ориентационной релаксации молекулы среды даже при комнатной температуре, т. е. предполагается неоднородное уширение вследствие межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, в зависимости от свойств активной среды, параметров накачки и условий опыта может проявляться неоднородное уширение спектров, обусловленное как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями.

Имеются две попытки объяснения смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ сначала в длинноволновую, а затем в коротковолновую сторону (см. рис. 1,3). Коротковолновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ для 3,3'-диэтилтиакарбоцианина в [4] связывается с Т—Т поглощением, но отмечается, что нет спектроскопических данных для подтверждения этой гипотезы. На примере родамина В теоретически длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ объяснено влиянием краевых нестационарных потерь, а последующее коротковолновое смещение — также накоплением частиц, на триплетном уровне и перепоглощением генерируемого излучения при Т—Т переходах [12]. В [6] считают, что при достаточно большом отношении вероятности вынужденного излучения K вероятности колебательной релаксации исходных колебательных уровней возбужденного состояния процесс генерации приводит к уменьшению заселения уровней и к образованию провала в спектрах флуоресценции и усиления (рис. 4). При достижении определенного длинноволнового смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ максимум усиления должен возвратиться в коротковолновую сторону вследствие ухода всего провала в область склона кривой усиления со стороны больших длин волн, а также вследствие смещения максимума спектра усиления в сторону малых длин при увеличении n^*/n_0 .

Уже беглый анализ литературных данных показывает, что имеются различные интерпретации зависимостей $\lambda^{\text{ген.}}(t)$: неоднородность спектров, влияние Т—Т поглощения и краевых нестационарных потерь.

Отметим, что рассматривались только растворы соединений с широкими бесструктурными спектрами флуоресценции и поглощения.

Нами с соавторами изучены органические соединения типа фенилпроизводных оксазолов, оксадиазолов и бензоксазолов со структурными спектрами флуоресценции и усиления [13].

Для молекул разных классов с периодической колебательной структурой в спектрах флуоресценции и усиления была получена генерация на не-

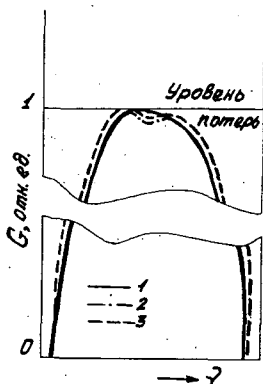


Рис. 4. Схемы кривых усиления. 1 — при равновесных спектрах поглощения и усиления, 2 — деформация кривой 1 при уменьшении вероятности колебательной релаксации и сохранении n^*/n_0 , 3 — реальная деформированная кривая, достигаемая при увеличении n^*/n_0 .

скольких полосах (рис. 5, сп. 4), отстоящих на $\delta\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}}$ и соответствующих $\delta\lambda_{\text{ус. max}}^{\text{ус.}}$ максимумов колебательной структуры спектров усиления [14—16]. Проводилась тщательная проверка мономолекулярного механизма образования такой генерации, так как несколько полос можно получить, как уже отмечалось выше, в сложном резонаторе, а также при использовании растворов с не-

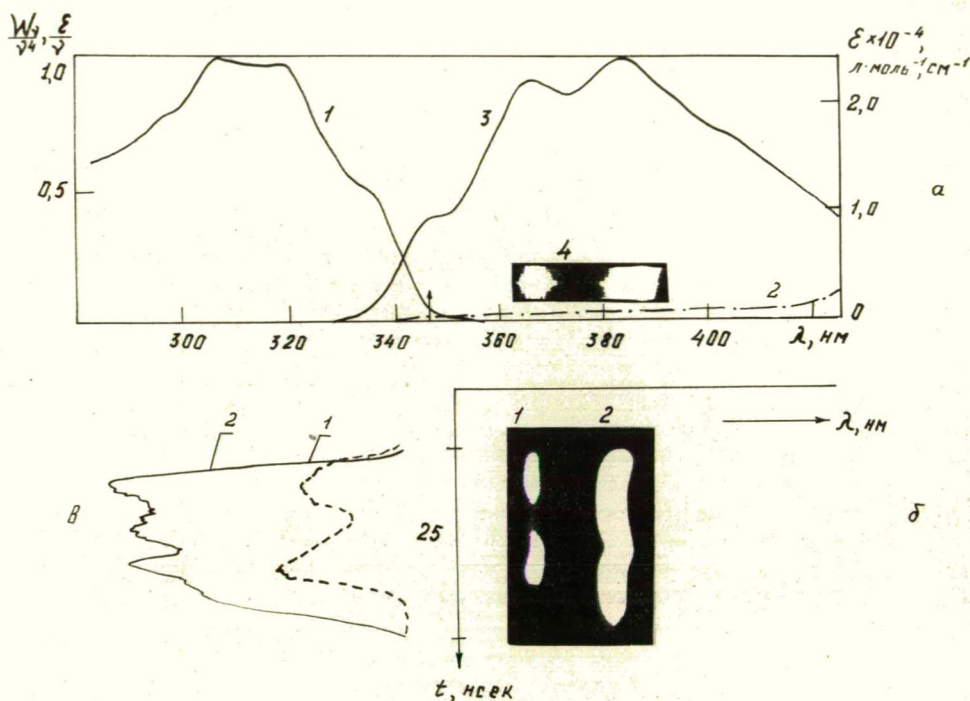


Рис. 5. 2,5-дифенилоксазол в толуоле. а) Спектры $S_0 \rightarrow S_1^*$ (1) и Т-Т (7) поглощения, флуоресценции (3), генерации (4). б) Развертка во времени спектра генерации: 1 — $\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}} = 365$ нм, 2 — $\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}} = 381$ нм. в) Микрофотограммы временной развертки полос генерации. Спектры (1) и (3) получены при $C = 10^{-3}$ г/л, генерации при $C = 10$ г/л.

сколькими активными для генерации центрами. В частности, многополосная генерация была получена при использовании кюветы, окна которой расположены под углом Брюстера.

Установлено, что интегральные за импульс полосы генерируемого излучения мало смещаются при изменении добротности неселективного резонатора, мощности накачки, концентрации раствора, что важно для практического использования лазерного излучения. Ширина полос $\Delta\lambda_{\text{ген.}}$, их число и интенсивность могут зависеть от этих факторов.

Предполагалось, что положение полос генерируемого излучения будет мало изменяться во времени, а генерация на нескольких полосах может быть, обусловлена неоднородным уширением электронно-колебательных спектров [16]. При этом многополосная генерация должна развиваться одновременно.

На рис. 5 представлены спектральные и спектрально-временные зависимости генерируемого излучения 2,5-дифенилоксазола (РРО) в толуоле, у которого осуществляется генерация на двух полосах, не сильно отличающихся по интенсивности. Интегральные за импульс две полосы генерации (4) соответствуют колебательным полосам в спектре предельного усиления (3). Кривая (2) на этом рисунке — спектр Т—Т поглощения РРО в бензоле [17]. Поскольку спектральные характеристики РРО в бензоле и толуоле близки, можно полагать, что их спектры Т—Т поглощения будут также незначительно различаться, и в пределах спектра усиления потери за счет Т—Т поглощения будут малы и неселективны. Поэтому спектр Т—Т поглощения должен мало влиять на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$.

У рассматриваемого типа активных сред структура спектра усиления сохраняется в течение импульса генерации, о чем свидетельствует практически постоянство $\lambda_{\text{ген.}}$ во времени. Небольшие регулярные отклонения $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, видимые на рис. 5, вызваны нелинейностью временной развертки системы регистрации и учитывались при рассмотрении полученных зависимостей $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ путем их сопоставления с контрольными развертками импульса накачки, или излучения He—He ОКГ. Ширина полосы генерации либо изменялась незначительно либо уменьшалась к концу импульса. Подобные зависимости были получены для РРО в дитоллилметане (рис. 6) [13].

Генерация на двух полосах начинается практически одновременно, параллельно изменяется интенсивность обеих полос (микрофотограммы на рис. 5 и 6). Это может свидетельствовать о неоднородном уширении электронно-колебательных полос изученных молекул в растворе. Для молекул со структурными зонами уровней электронно-колебательной энергии, характеризующихся более слабым взаимодействием между колебательными подуровнями электронного состояния, уже при небольших мощностях возбуждения в газовой фазе наблюдается селективность отбора молекул из различных электронно-колебательных состояний в поглощении и испускании [16, 18], что свидетельствует о неоднородном уширении спектров. Степень неоднородности может увеличиваться с ростом мощности возбуждающего излучения $W_{\text{нак.}}$ и уменьшения

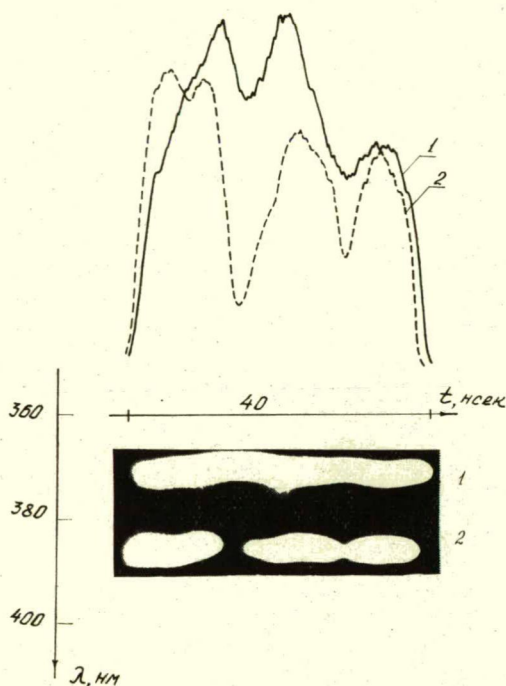


Рис. 6. Развертка во времени спектра генерации 2,5-дифенилоксазола в дитоллилметане:

1 — $\lambda_{\text{ген. max}} = 368 \text{ нм}$, 2 — $\lambda_{\text{ген. max}} = 383 \text{ нм}$.

$C = 10 \text{ г/л}$.

его длительности и уже при используемых $W_{\text{нак}}$ может проявляться и для растворов [16].

При сравнимых с используемыми для накачки активных сред лазерных мощностях возбуждения раствора родамина 6Ж наблюдалась значительная деформация спектров люминесценции [19]. Одно из объяснений изменения спектров авторы связывают с возможным «выжиганием щели» в колебательном распределении возбужденного состояния, т. е. с неоднородным уширением.

Отметим, что при неоднородном уширении одновременное начало генерации двух полос необязательно, так как пороги возникновения генерации могут быть неодинаковыми вследствие различия коэффициентов усиления. Тогда о неоднородном уширении спектров может свидетельствовать синхронный ход интенсивности полос. Изучение интегральной во времени генерации при различных мощностях накачки показало, что для рассматриваемого раствора РРО в толуоле пороги генерации двух полос близки.

Спектры поглощения и флуоресценции растворов РРО при переходе от толуола к дитоллилметану и α — метилнафталину размываются. Для раствора РРО в α — метилнафталине они полностью лишены колебательной структуры и наблюдается однополосная генерация. Временная развертка этой полосы при большом спектральном разрешении (дисперсия $6 \text{ \AA}/\text{мм}$) представлена на рис. 7. Спектр генерации заметно смещается в коротковолновую сторону.

Для РРО в дитоллилметане смещение полос генерации в коротковолновую сторону незначительно, а в толуоле даже при таком разрешении не наблюдается (рис. 7б). Скорость смещения полосы генерации РРО в дитоллилметане $\lambda_{\text{ген. макс}}^{\text{ген.}} = 368 \text{ нм}$ почти в два меньше, чем полосы $\lambda_{\text{ген. макс}}^{\text{ген.}} = 382 \text{ нм}$, что может быть связано с ростом перепоглощения коротковолнового генерируемого излучения. Коротковолновое смещение полосы генерации растворов РРО может быть также как и в [5] объяснено ростом влияния межмолекулярных релаксаций в вязких растворах.

По сравнению с рассмотренной выше лазерной накачкой наносекундной длительности увеличение t_n при использовании излучения ламп для возбуждения активных сред приводит к возрастанию рассмотренных и появлению других видов наведенных вредных потерь, которые заметно влияют на поведение спектра генерируемого излучения во времени. В первую очередь к ним относятся потери, связанные с поглощением генерируемого излучения на Т—Т переходах, продуктами фотореакций молекул, а также термическими и оптоакустическими искажениями резонатора.

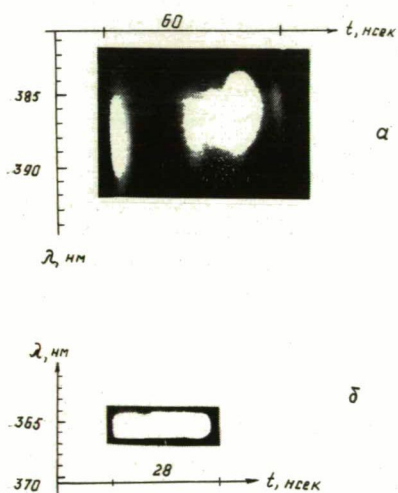


Рис. 7. Временная развертка спектра генерации РРО: а) в α — метилнафталине ($\lambda_{\text{ген. макс}}^{\text{ген.}} = 387 \text{ нм}$), б — в толуоле ($\lambda_{\text{ген. макс}}^{\text{ген.}} = 365 \text{ нм}$). $C = 10 \text{ г/л}$.

При возбуждении раствора родамина В в этаноле излучением ламп с фронтом нарастания импульса $t_{\text{фр.н.}} \sim 0,5$ мксек обнаружено, что спектр генерируемого излучения после максимума импульса накачки заметно сужается [20].

При использовании возбуждающего импульса накачки длительностью 80 мксек по полуширине для этанольного раствора родамина 6Ж в [21] получены развертки $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ на переднем фронте импульса накачки (рис. 9). На

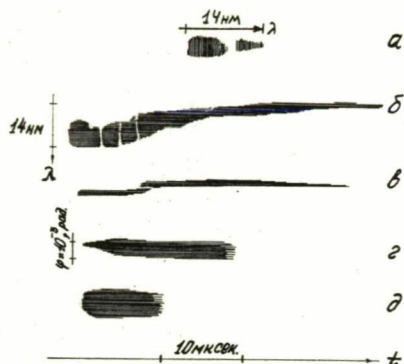


Рис. 8. Родамин 6Ж в этаноле: а) интегральный во времени спектр генерации; б) и в) зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$; г) и д) временные развертки картины излучения в дальней зоне. б) и г) — резонатор с плоскими зеркалами, в) и д) — со сферическими зеркалами.

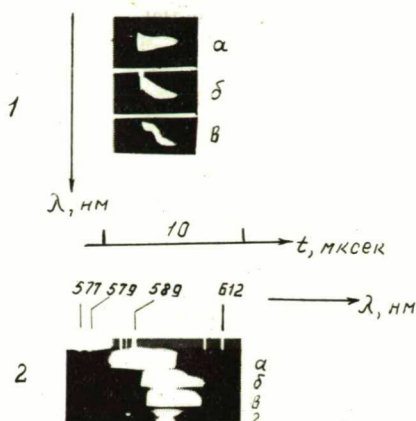


Рис. 9. Родамин 6Ж в этаноле.

1. Развертка во времени спектра генерации ($t_{\text{фр.н.}} = 1,4$ мксек, $E_{\text{нак.}} = 30$ дж): а) 1-е, б) 2-е, в) 4-е облучение раствора. 2. Интегральные во времени полосы генерации: а) — г) 1—1 облучения раствора.

протяжении 4—5 мксек ширина и положение полосы генерации не изменяется. Затем происходит смещение спектра в область коротких волн. В некоторый момент времени наблюдается резкое увеличение скорости смещения. После этого до конца генерации спектр сужается и скорость его смещения убывает. В начальный период генерации интенсивность излучения заметно пульсирует во времени, что сопровождается пульсациями его угловой расходимости. По мере развития процесса амплитуда колебаний уменьшается и излучение приобретает квазистационарный характер. Пульсации наблюдаются легче всего при небольших накачках. Сужение спектра к концу импульса генерации объясняется ростом потерь, а следовательно, и порога генерации.

Нами обнаружено [13, 22], что фотохимическое воздействие излучения накачки на активную среду приводит к изменению кинетики генерации. На рис. 9.1 приведен один из примеров изменения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ раствора родамина 6Ж в этаноле. По мере увеличения числа облучений одного и того же объема раствора полоса генерации все более смещается в длинноволновую сторону, а энергия генерируемого излучения уменьшается. Заметно сдвигается в длинноволновую сторону интегральная во времени полоса генерируемого излучения (рис. 9.2) при повторных накачках растворов [13, 22, 23]. Смещение спектра генерации в длинноволновую сторону объясняется образованием

продуктов фотореакций, преимущественно поглощающих генерируемое излучение с коротковолновой стороны. Степень изменения спектров генерации существенно зависит от спектрального состава излучения ламп.

В работе [21] отмечалось, что сдвиг спектра генерации родамина 6Ж в коротковолновую сторону связан с ростом вредных потерь в процессе работы ОКГ. Согласно расчетам [1] при возрастании неселективных потерь повышение порога генерации сопровождается таким сдвигом. При больших длительностях накачки рост потерь может быть обусловлен термическими искажениями резонатора и Т—Т поглощением генерируемого излучения, возрастающими по мере накопления частиц в метастабильном состоянии.

Как видно из рис. 8 зависимости $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ в сферическом и плоском резонаторах имеют близкий ход, расхожимость же в плоском увеличивается вследствие сильного влияния в этом случае термооптических потерь. По мнению авторов [21] главную роль в смещении $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ может играть Т—Т поглощение. Отсутствие заметного влияния термических потерь на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ для родамина 6Ж при накачке импульсами до 600 мксек отмечалось также в [24].

Однако известно, что в жидких растворах родамина 6Ж при небольших концентрациях квантовый выход образования триплетного состояния γ_T мал [25]. Непосредственно измерен спектр Т—Т поглощения только в полиметилметакрилате [26]. Получить его в жидких растворах без добавок пока не удалось.

Коротковолновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ при ламповой накачке объяснялось также возрастанием населенности синглетного уровня n_{S_1} на переднем фронте импульса накачки [27]. В то же время многочисленные данные показывают, что коротковолновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ существует и на заднем фронте импульса накачки.

Если коротковолновое смещение полосы генерации родамина 6Ж вызвано увеличением потерь на Т—Т поглощение из-за возрастания населенности n_T в процессе генерации, то величина и скорость смещения будут очень чувствительны к изменению вероятности интеркомбинационной конверсии K_{ST} . Для увеличения K_{ST} нами использовались добавки бромформа к раствору родамина 6Ж в бутаноле и этаноле, приводящие, согласно [25], к росту этой вероятности. Квантовый выход флуоресценции при этом изменяется мало, умень-

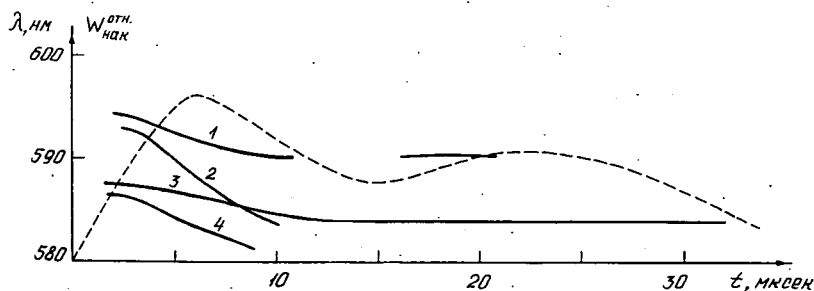


Рис. 10. Зависимость максимума полосы генерации $\lambda_{\text{ген.}}^{\text{max}}$ во времени родамина 6Ж в бутаноле (1,2) и этаноле (3,4). Кривые (2,4) с добавкой 2% СНВг₃. $C = 0,02 \text{ г/л}$, $E_{\text{нак.}} = 340 \text{ Дж}$.

Пунктир — импульс накачки.

шается вероятность безызлучательного перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$, а вероятность перехода в триплетное состояние возрастает [25].

Термические потери можно было приближенно считать неселективными по частоте. Для импульсов накачки, использовавшихся нами [13] ($t_{\text{фр. н.}} \cong 1$; 6 и 17 мксек), они малы, что проверялось по временным зависимостям расходимости излучения.

На рис. 10 представлены зависимости максимума полосы генерации $\lambda_{\text{ген. макс}}(t)$ в чистых этаноле и бутаноле и при добавлении в раствор бромформа ($t_{\text{фр. н.}} \sim 6$ мксек). Коротковолновая часть накачки устранялась с помощью стеклянных фильтров. В начальный период генерации наблюдаются пульсации интенсивности и ширины полосы излучения, а центр полосы смещается мало. Затем происходит коротковолновый сдвиг $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, при этом для раствора с добавкой бромформа его скорость резко возрастает. Кроме того наблюдается смещение спектра генерируемого излучения в коротковолновую сторону у порога $\lambda_{\text{пор.}}^{\text{ген.}}$, а также более позднее начало генерации и более ранний ее срыв. Это свидетельствует об увеличении влияния Т—Т поглощения на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ вследствие роста K_{ST} и скорости накопления молекул в триплетном состоянии.

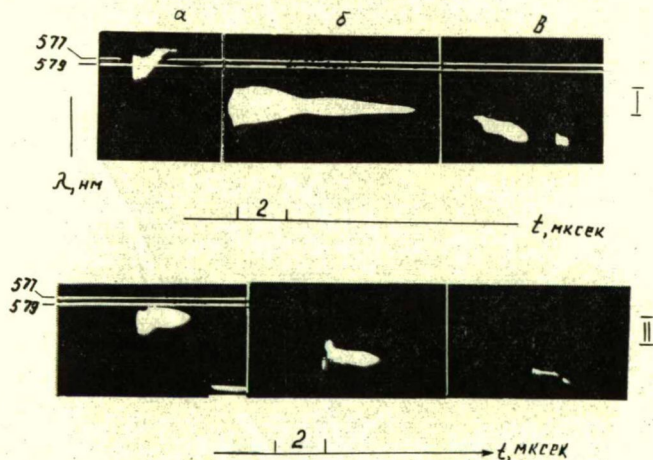


Рис. 11. Развитие во времени спектра генерации родамина 6Ж в этаноле (1) и циклогексаноле (2) при различных концентрациях раствора C : а) $C = 0,01$ г/л; в) $C = 0,08$ г/л; в) $C = 1,0$ г/л.
 $t_{\text{фр. н.}} = 1,4$ мксек, $E_{\text{нак.}} = 110$ Дж.

С ростом концентрации бромформа в растворе $\lambda_{\text{ген. пор.}}^{\text{ген.}}$ уменьшалась, а скорость смещения $\lambda_{\text{ген. макс}}(t)$ увеличивалась, что также подтверждает сильное влияние Т—Т поглощения на изменение полосы генерации во времени.

На рис. 11 представлены временные зависимости генерируемого излучения растворов родамина 6Ж при различных концентрациях C [22]. Видно, что с увеличением C полоса генерации в целом смещается в длинноволновую сторону. Сдвиг $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ имеет разное направление. Причины таких изменений $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ можно выяснить, анализируя рис. 12.

На рис. 12а представлены спектры поглощения и флуоресценции раствора родамина 6Ж в бутаноле, а также спектры Т—Т поглощения в полиметилметакрилате [26] и бутаноле с добавкой бромформа [25]. Характерной особенностью этой активной среды является смещенный в длинноволновую сторону по отношению к спектру усиления спектр Т—Т поглощения. Коротко-

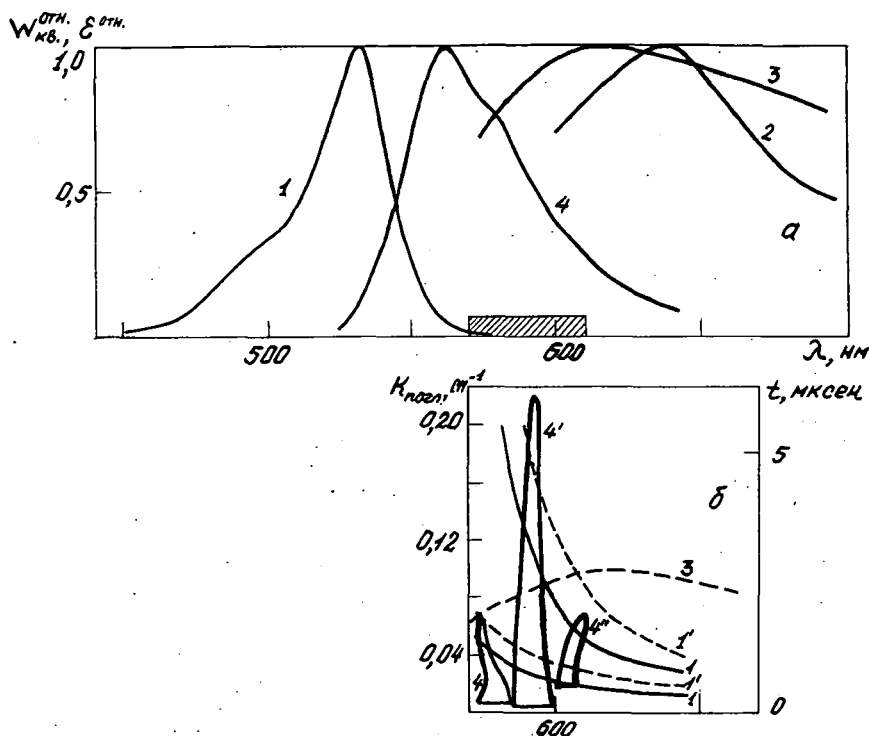


Рис. 12. а) Спектры синглетного (1) и триплетного (3,4) поглощения и флуоресценции (2) раствора родамина 6Ж в бутаноле. (3) — с добавкой бромформа, (4) — в полиметилметакрилате. Область генерации заштрихована. б) Длинноволновые части спектра поглощения при концентрациях раствора 0,1 и 1 г/л до (1) и после облучения (1'), спектр Т-Т поглощения в полиметилметакрилате. (3) контуры временной зависимости спектров генерации при концентрациях 0,01 (4); 0,08 (4') и 1 г/л (4'').

волновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ при небольших C объяснено селективным его ходом в области генерации (рис. 12б, кр. 3 и 4) [13] в предположении, что в рассматриваемых растворителях спектры Т—Т поглощения мало различаются и также расположены с длинноволновой стороны спектра усиления. Кривые 1' на рис. 12б показывают изменение поглощения на длинноволновом крыле полосы после облучения растворов родамина 6Ж. Для большей наглядности они получены после 6 облучений раствора. Как уже упоминалось, такое увеличение поглощения в полосе генерации приводит к смещению спектра генерации в длинноволновую сторону.

Величина сдвига $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ зависит от конкурирующих процессов. Рис. 12б иллюстрирует взаимное влияние потерь, обусловленных Т—Т поглощением и поглощением продуктов фотореакций K_{ϕ} . Из него следует, что увеличение концентрации раствора приводит к смещению $\lambda^{\text{ген.}}_{\text{пор.}}$ из области селективного хода спектра Т—Т поглощения и небольшого увеличения K_{ϕ} (кр. 4) в область пологого хода спектра Т—Т поглощения и значительного по величине и крутого хода спектра наведенного синглетного поглощения (кр. 4). Устранение коротковолновой части накачки, приводящее к значительному уменьшению потерь K_{ϕ} , уменьшает длинноволновый сдвиг $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ и при определенных концентрациях и энергиях накачки позволяет стабилизировать полосу генерируемого излучения во времени (кр. 4).

Таким образом, для родамина 6Ж наряду с общим возрастанием потерь во времени селективный ход $K_{TT}(\lambda, t)$ и $K_{\phi}(\lambda, t)$ смещает $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в противоположных направлениях. Наличие $K_{\phi}(\lambda, t)$ приводит не только к уменьшению энергии, но и к смещению интегрального во времени и временного спектра генерации [13, 22]. Роль потерь K_{ϕ} увеличивается при возрастании C раствора и $E_{\text{нак.}}$. Эти потери достаточно велики и сложным образом совместно с K_{TT} влияют на энергетические и спектрально-временные характеристики ОКГ, так как фотохимические процессы могут эффективно проходить в триплетном состоянии.

Во всех случаях при устранении коротковолновой части радиации накачки ход спектра генерируемого излучения родамина 6Ж во времени носит более плавный характер, чем без фильтрации $E_{\text{нак.}}(\lambda)$. Это указывает на большую роль необратимых и короткоживущих продуктов фотореакций на процесс генерации.

Влияние поглощения продуктов фотореакций молекул и структурного спектра Т—Т поглощения рассмотрим на примере генерации растворов кумаринов [22]. Из рис. 13 следует, что центр полосы генерируемого излучения $\lambda^{\text{ген.}}_{\text{макс}}(t)$ раствора 4-метил-7-диэтиламинокумарина в этаноле не смещается во времени. Помимо слабого влияния длинноволнового края полосы $S_0 \rightarrow S_1^*$ поглощения на $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ вследствие малого перекрытия спектров флуоресценции и поглощения, по-видимому, большую роль в формировании полосы генерации будет играть форма, положение и интенсивность Т—Т поглощения. Стабильность частоты генерации кумаринов во времени наиболее вероятно обусловлена структурностью спектра этого вида потерь. Спектры фосфоресценции структурны [28], а прямые измерения спектров Т—Т поглощения показали, что они также структурны [29]. При увеличении числа облучений раствора порог генерации возрастает

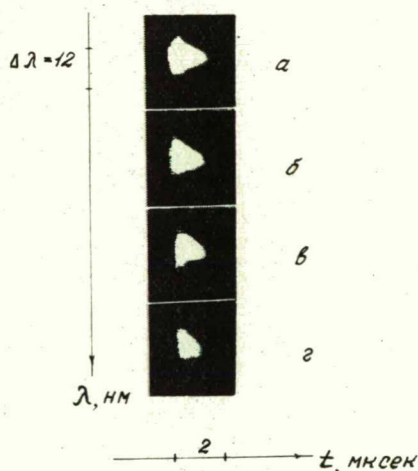


Рис. 13. Развитие во времени спектра генерации этанольных растворов 4-метил-7-диэтиламинокумарина: а) первое облучение; б, в, г) — последующие облучения активной среды.

(рис. 13 б—г), а спектр генерации во времени деформируется с коротковолновой стороны, что свидетельствует о возрастании вредных потерь вследствие роста наведенного поглощения на длинноволновом краю спектра поглощения.

Характер изменения $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ зависит от крутизны фронта импульса накачки. На рис. 14 представлены зависимости $\lambda_{\text{ген.}}^{\text{max}}(t)$ этанольного раствора родамина 6Ж для трех $t_{\text{фр. н.}}$, построенные по микрофотограммам полосы генерации в различные моменты времени. Из рис. 14а видно, что при коротком импульсе возбуждения за исключением первых моментов времени наблюдается длинноволновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, которое уменьшается при устранении ультрафиолетовой части накачки. С увеличением $t_{\text{нак.}}$ поведение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ меняется (рис. 14, б и в). Смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ происходит преимущественно в коротковолновую сторону, скорость этого смещения непостоянна. Эти зависимости обусловлены рассмотренными выше причинами. Следует отметить, что небольшие отличия условий опыта (изменение юстировки зеркал, длины резонатора, температуры

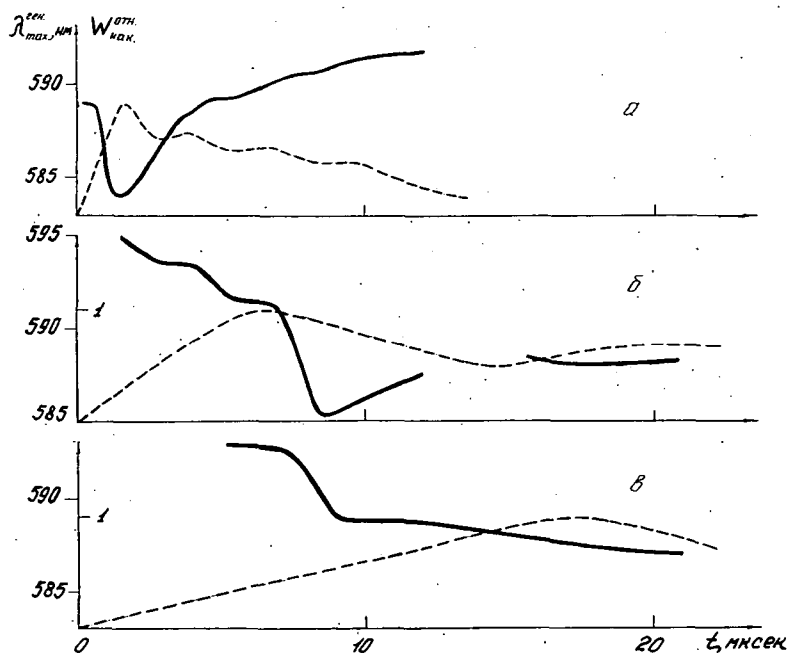


Рис. 14. Спектрально-временные зависимости генерируемого излучения этанольного раствора родамина 6Ж при различных длительностях накачки: а — $t_{\text{фр. н.}} = 1$ мксек, б — 6, в — 17; а — $E_{\text{нак.}} = 117$ дж, б и в — 340 дж. $C = 0.1$ г/л. Пунктир — контуры импульсов накачки.

среды и др.) сказываются на зависимостях $\lambda_{\text{ген.}}(t)$. Однако общие тенденции смещений $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ сохраняются.

Для многих применений излучения ОКГ на растворах органических соединений требуется несмещающийся во времени спектр генерации. Как

показали рассмотренные выше результаты, $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может сильно изменяться во времени. Даже при значительном сужении интегрального по времени спектра генерации с помощью стационарного [30] или динамического интерферометра Фабри—Перо [31] $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может значительно смещаться. Поэтому получение стабильной зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ является важной практической задачей.

На примере растворов 2,5-дифенилоксазола в неполярных растворителях нами показано, что полоса генерируемого излучения не смещается во времени вследствие структуры спектров усиления. Структура спектров Т—Т поглощения также стабилизирует полосу генерации во времени, как это предполагалось для генерации растворов кумаринов.

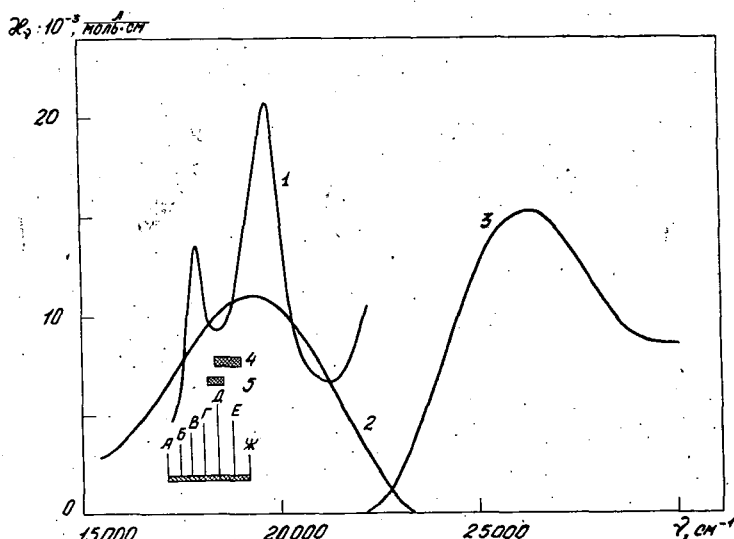


Рис. 15. Спектры Т—Т поглощения (1), коэффициента вынужденного испускания (2), синглетного поглощения (3), генерации в неселективном резонаторе с малыми (4) и большими (5) потерями и интервалы перестройки генерации (6) с относительными интенсивностями (А—Ж) для раствора 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазола в этилацетате.

При лазерной накачке импульсами короткой длительности было установлено [32], что полосы генерации нафтоиленбензимидазола совпадает не с максимумом контура усиления, а с минимумом в спектре Т—Т поглощения (рис. 15). Минимуму полосы Т—Т поглощения также соответствует наибольшая интенсивность генерации при перестройке $\lambda^{\text{ген.}}$ с помощью дифракционной решетки. Сильное влияние Т—Т поглощения в этом случае обусловлено большим молярным коэффициентом Т—Т поглощения ($\epsilon_{\text{TT}}^{\text{max}} = 21200 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), сравнимым с коэффициентом $S_0 \rightarrow S_1^*$ поглощения ($\epsilon_{S_0 S_1^*}^{\text{max}} = 15200 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Стабильная во времени полоса генерации реализуется также при выравнивании влияния конкурирующих процессов, смещающих $\lambda^{\text{ген.}}$ в противоположные стороны, как выяснено на примере растворов родамина 6Ж.

В заключение остановимся на определении спектроскопических и генерационных характеристик растворов органических соединений по изменениям спектров генерируемого излучения во времени. Зависимость смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может дать ценную информацию о преобразовании молекулами поглощенной световой энергии в режиме генерации.

Рассмотрим метод определения константы интеркомбинационной конверсии K_{ST} и времени жизни триплетного состояния τ_T по зависимостям спектра генерируемого излучения во времени при накачке большой длительности (микросекундное излучение ламп). В случае преобладающего влияния потерь $K_{TT}(\lambda, t)$ на $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ кинетическое уравнение для населенности триплетного состояния запишется в виде:

$$\frac{dn_T}{dt} = K_{ST}n_{S_1^*} - \frac{1}{\tau_T}n_T, \quad (1)$$

где K_{ST} — вероятность интеркомбинационной конверсии, n_T и $n_{S_1^*}$ — населенности триплетного и возбужденного синглетного состояний, τ_T — время жизни триплетного состояния. Найдем изменение населенности n_T за небольшой промежуток времени Δt , допуская, что в интервале Δt населенности $n_{S_1^*}$ и n_T изменяются линейно:

$$\int_{t_1}^{t_2} dn_T = \int_{t_1}^{t_2} K_{ST}n_{S_1^*}(t)dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{\tau_T}n_T(t)dt, \quad (2)$$

откуда

$$\Delta n_T = n_T^2 - n_T^1 = K_{ST}\bar{n}_{S_1^*}\Delta t - \frac{1}{\tau_T}\bar{n}_T\Delta t, \quad (3)$$

где $n_{S_1^*}(t) = \alpha t$, $n_T(t) = \beta t$, α и β характеризуют скорость нарастания населенностей, $\bar{n}_{S_1^*}$ и \bar{n}_T — средние значения населенностей в интервале Δt . Из (3) находим

$$K_{ST} = \frac{\Delta n_T + \frac{1}{\tau_T}\bar{n}_T\Delta t}{\bar{n}_{S_1^*}\Delta t}. \quad (4)$$

Другое соотношение для определения K_{ST} и τ_T можно получить при стабилизации $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в случае стационарного хода населенности n_T к концу импульса генерации. Из (1) при $\frac{dn_T}{dt} = 0$ получим:

$$\left(\frac{n_T}{n_{S_1^*}} \right)_{\text{стац.}} = K_{ST}\tau_T. \quad (5)$$

Значение τ_T в ряде случаев трудно определить экспериментально, особенно для жидких растворов при комнатной температуре и высокой интенсивности флуоресценции, характерной для активных сред. Так, например, для растворов родамина 6Ж приведенные в различных работах значения τ_T отличаются на порядок.

Совместное решение уравнений (4) и (5) позволяет исключить τ_T и по одной и той же зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ определить значение K_{ST} :

$$K_{ST} = \frac{\Delta n_T}{\Delta t} \left[\bar{n}_{S_1^*} - \bar{n}_T \left(\frac{n_T}{n_{S_1^*}} \right)_{\text{стац.}}^{-1} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Значения населенностей уровней энергии можно найти расчетным методом. В [26] с учетом потерь на Т—Т поглощение получены $n_{S_1^*}$ и n_T у порога генерации для различных $\lambda^{\text{ген.}}$. Расчет этих величин проведен для этанольного раствора родамина 6Ж методом, не требующим решения кинетических уравнений для населенностей уровней энергии и поэтому знания вероятности K_{ST} и времени жизни триплетного состояния τ_T . Из [26] можно для различных $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ получить независимо значения населенностей $n_{S_1^*}$ и n_T для использования в выражении (6).

Для расчета K_{ST} и τ_T нами рассматривалась зависимость $\lambda^{\text{ген.}}(t)$, представленная на рис. 10 кр. 3, так как в этом случае значительно уменьшены потери K_Φ , а растворитель, концентрация раствора, длина кюветы и пропускание зеркал соответствуют использовавшимся в [26]. На кр. 3 можно выделить линейный участок смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ (3—11 мксек, $\frac{\Delta \lambda^{\text{ген.}}_{\text{max}}}{\Delta t} = 0,4$ нм/мксек) и стационарный (12—32 мксек). В расчетах Δt полагалось равным 1 мксек.

По этим данным получено значение $K_{ST} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Оно находится в хорошем соответствии с полученным в [33] из генерационных характеристик у порога ($K_{ST} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$) и в [34] путем сопоставления интенсивности накачки в момент начала генерации и ее срыва при условии, что потери K_Φ и термические искажения резонатора малы ($K_{ST} = 1,7 \div 2,6 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$).

Из соотношения (4) с учетом $K_{ST} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ получено значение $\tau_T \cong 10^{-6} \text{ сек}$.

Проведен также расчет K_{ST} из зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при коротком фронте импульса накачки $t_{\text{фр.н.}} \sim 1$ мксек для того же раствора родамина 6Ж и параметров резонатора, что и в случае $t_{\text{фр.н.}} \sim 6$ мксек. Скорости изменения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ значительно различаются и равны соответственно 0,4 и 2,5 нм/мксек. С помощью соотношения (4) при полученном для данного раствора значения $\tau_T = 10^{-6} \text{ сек}$ найдено значение $K_{ST} = 3,9 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$, которое совпадает со значением, рассчитанным по соотношению (6).

Хорошее согласие значений K_{ST} , найденных независимыми методами по генерационным характеристикам, подтверждает выводы о том, что коротковолновое смещение полосы генерации родамина 6Ж обусловлено возрастающими во времени потерями K_{TT} . С другой стороны, можно сказать, что изучение временного хода спектра генерируемого излучения ОКГ на сложных молекулах может быть полезным для нахождения некоторых их спектроскопических характеристик.

В настоящем докладе рассмотрены наиболее общие зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при лазерной и ламповой накачках. Изучение этих зависимостей позволяет более детально рассмотреть механизм генерации сложных молекул.

Литература

- [1] Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: УФН 95, 45 (1968).
- [2] Gibbs, W. E. K., H. A. Kellok: IEEE J. Quant. El. QE-4, 293 (1968).
- [3] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE J. Quant. El. QE-4, 53 (1968).
- [4] Farmer, G. I., B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan: Appl. Phys. Letters 12, 136 (1968).
- [5] Gronau, B., E. Lippert, W. Rapp: Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 76, 439 (1972).
- [6] Vrehe, Q. H. F.: Opt. comm. 3, 144 (1972).
- [7] Непорент, Б. С., В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 30, 1074 (1971).
- [8] Hercher, M., W. Chu. D. L. Stockman: IEEE J. Quant. El. QE-4, 954 (1968).
- [9] Wu, Ch-Y., J. R. Lombardi: Opt. comm. 7, 233 (1973).
- [10] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак, Л. П. Снагощенко, В. А. Сучков: ЖПС 14, 47 (1971).
- [11] Аристов, А. В., Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская: Опт. и спектр. 30, 143 (1971).
- [12] Рубинов, А. Н., В. А. Батырев, Т. Ш. Эфендиев: ЖПС 18, 806 (1973).
- [13] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, С. В. Давыдов, Н. М. Палтарак: Тезисы Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 77.
- [14] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Л. М. Куцына, Н. М. Палтарак: ЖПС 12, 328 (1970).
- [15] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Л. М. Куцына: ЖПС 12, 1111 (1970).
- [16] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский: Сб. ст. „Квантовая электроника и лазерная спектроскопия”, Минск, 1971, стр. 81.
- [17] Daiuton, F., T. Morrow, G. A. Samelson, G. F. Thompson: Proc. Roy. Soc. 328, 427 (1972).
- [18] Борисевич, Н. А., В. А. Толкачев: Сб. ст. „Квантовая электроника и лазерная спектроскопия”, Минск, 1971, стр. 147.
- [19] Данилов, В. В., Ю. Т. Мазуренко: Опт. и спектр. 33, 258 (1972).
- [20] Bradley, D. J., F. O. Neill: Opto-Electron. 1, 69 (1969).
- [21] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов: ДАН БССР 13, 502 (1969).
- [22] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, С. В. Давыдов: Тезисы докл. Всес. симп. „Физич. осн. новы упр. частотой вын. изл.”, Киев, 1972.
- [23] Пинтер Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаш, Л. Козма: ЖПС 19, 246 (1973).
- [24] Rappalardo, R., H. Samelson, A. Lempicki: IEEE J. Quant. El. QE-6, 716 (1970).
- [25] Кеце, Г. А., Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Убисов: ДАН СССР 201, 60 (1971); Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1078 (1972).
- [26] Snavely, V. B.: Proc. IEEE 57, 174 (1969).
- [27] Шилов, В. Б., Б. С. Непорент: Опт. и спектр. 31, 58 (1971).
- [28] Song, P. S., W. H. Gordon: J. Phys. Chem. 74, 4234 (1970).
- [29] Henry, B. R., R. V. Hunt: J. Mol. Spectr. 39, 466 (1971).
- [30] Magyar, G.: Opt. comm. 6, 388 (1972).
- [31] Карпушко, Ф. В., А. С. Рубанов: Тезисы докл. И Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 81.
- [32] Бодотько, Л. М., Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев: ЖПС 18, 984 (1973).
- [33] Webb, I. P., W. C. Mc Colgin, O. G. Peterson: J. Chem. Phys. 53, 4427 (1970).
- [34] Рубинов, А. Н., Т. И. Смольская: Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 1312 (1972).

TIME—RESOLVED SPECTRAL CHARACTERISTICS
OF LASING SOLUTIONS OF COMPLEX MOLECULES

N. A. Borisevich, V. V. Gruzinskii

The time dependence of laser and flashlamp pumped dye lasers spectra has been investigated. Causes of changes in time of the generated spectra are discussed. Spectral kinetics of several dyes were studied.

МИГРАЦИОННО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Ч. БОЯРСКИ

Гданьский Политехнический Институт, Институт Физики, Гданьск, Польша

Изучена роль диффузии энергии возбуждения в процессе тушения фотолюминесценции растворов посторонними веществами. Показано, что в случае концентрационного тушения диффузия энергии возбуждения в системе мономеров, увеличивает эффективность тушения. Доказано, что без учёта самотушения, предположение о полной локализации энергии возбуждения в пределе люминесцентного центра, неправильное.

1. Введение

Безызлучательный перенос энергии возбуждения обуславливает ряд концентрационных эффектов, наблюдаемых в люминесцирующих растворах. Здесь идет речь об явлении тушения фотолюминесценции (ФЛ) посторонними поглощающими веществами, концентрационном тушении а также концентрационной деполаризации ФЛ [1—9].

Если в растворе имеются только два сорта активных молекул — донора D и акцептора A , причем спектр люминесценции донора частично перекрывает спектр абсорбции акцептора, то в результате взаимодействия между этими молекулами может иметь место перенос энергии с D^* на A согласно схеме:

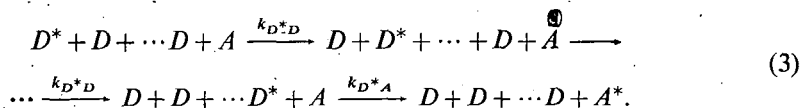


где k_{D^*A} константа скорости переноса, которая в случае диполь — дипольного взаимодействия равна [10]:

$$k_{D^*A} = \frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_{0A}}{R} \right)^6, \quad (2)$$

где τ_{0D} — длительность жизни возбужденного состояния донора при концентрации акцептора $C_A = 0$, R_{0A} — критическое расстояние.

В случае высокой концентрации молекул D возможен также многоступенчатый процесс переноса энергии согласно схеме [1, 4, 7, 11]:



В последнее время было установлено, что многоступенчатый процесс играет существенную роль не только в случае тушения ФЛ посторонними веществами

[12] а также в случае концентрационного тушения ФЛ, когда оно обусловлено присутствием нелюми неспирующих димеров в растворе [11, 13, 14]. В этом случае димеры D_{II} выступают в качестве акцепторов.

Явление концентрационной деполяризации фотолюминесценции (КДФ) в изотропных растворах может тоже объяснено переносом возбуждения между случайно ориентированными молекулами, причем в теориях КДФ основную задачу представляет вычисление вероятности испускания люминесценции молекулами, которые первоначально были возбуждены в результате поглощения света [15, 16].

Влияние миграции энергии в системе доноров на эффективность переноса возбуждения с D^* на A в последнее время главным образом в кристаллах было исследовано несколькими авторами [17—20]. Ниже будет доказано, что этот механизм имеет существенное значение для правильного описания упомянутых выше концентрационных эффектов в люминесцирующих растворах.

2. Тушение фотолюминесценции посторонними поглощающими веществами

2.1. В случае статистического распределения молекул D и A в растворе и в предположении, что безызлучательный перенос энергии возбуждения с D^* на A происходит согласно схеме (3), мы получили для квантового выхода ФЛ донора следующее выражение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1-f(\gamma)}{1-\alpha_0 \frac{\gamma}{\gamma+1} f(\gamma)}, \quad (4)$$

где

$$f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-t^2) dt \right], \quad (5)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_A = \frac{\sqrt{\pi} \eta_0}{2} \left(\frac{C_D}{C_{0D}} + \frac{C_A}{C_{0A}} \right). \quad (6)$$

Здесь α_0 — вероятность отсутствия деградации энергии при переносе между мономерами, C_D и C_A — концентрации донора и акцептора, C_{0D} и C_{0A} — критические концентрации для безызлучательного переноса энергии с D^* на D и с D^* на A , η_{0D} — квантовый выход ФЛ донора при $C_A \rightarrow 0$. Если

$$\gamma = \frac{\gamma_D}{\gamma_A} \ll 1, \quad (7)$$

тогда $\gamma \rightarrow \gamma_A$ и выражение (4) принимает вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - f(\gamma_A), \quad (8)$$

который соответствует формуле впервые полученной Фёрстером [21] а позже также другими авторами [22—25]. Выражение (8) соответствует безызлучательному прямому переносу с D^* на A по схеме (1).

2.2. На рис. 1 приведены экспериментальные результаты зависимости квантового выхода ФЛ донора от концентрации акцептора для двух разных донор-акцепторных пар и для разных отношений « y » приведенных концентраций донора и акцептора [12]. Сплошные линии представляют теоретические кривые (4) для разных значений « y » и $\alpha_0=1$. В случае системы Na — флуоресцеина и флоксина в глицерине значения η/η_0 , отвечающие высшим

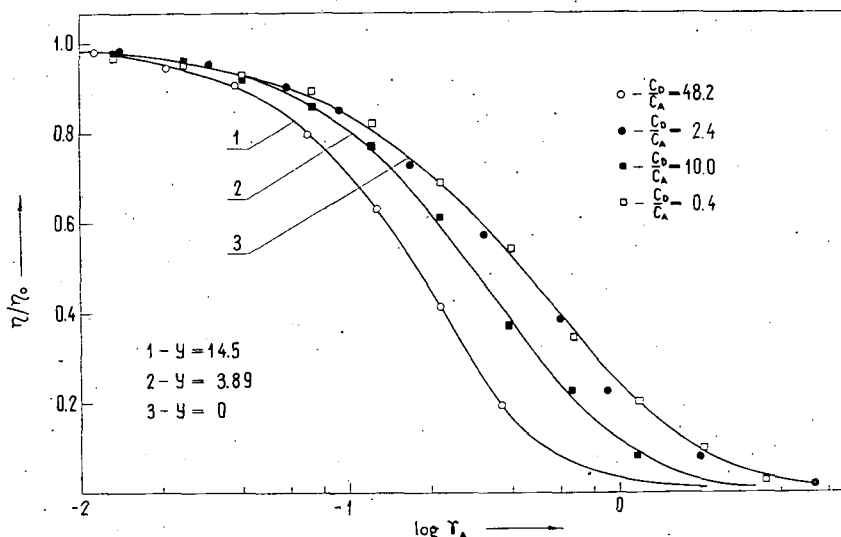


Рис. 1. Зависимость квантового выхода ФЛ Na — флуоресцеина от приведенной концентрации флоксина в водно-глицериновых растворах (○, ●) а также акрифлавина от приведенной концентрации родамина Б в метаноле (□, ■). Непрерывными линиями представлены теоретические кривые вычисленные по формуле (4) для разных значений $y = \gamma_D/\gamma_A$.

значениям C_D/C_A (○) значительно меньше (при той самой концентрации C_A) по сравнению со значениями η/η_0 , отвечающими низшим значениям C_D/C_A (●). Закономерности¹ этого рода наблюдаются для системы акрифлавина и родамина Б в метаноле (□, ■). Кривая 3, соответствующая формуле Фёрстера (8), описывает правильно только систему с отношением $C_D/C_A=0,4$, которому отвечает $y=0,16$. В случае систем с высшими отношениями C_D/C_A экспериментальные точки значительно отклоняются от кривой 3. Формула (4) описывает хорошо все исследованные системы² так с большими, как и с малыми значениями C_D/C_A (кривые 1, 2 и 3). В виду сильной зависимости

¹ О подобных результатах сообщено в последнее время в нескольких работах [26—30].

² Кривая 3 только приблизительно описывает систему с отношением $C_D/C_A=2,4$ ($y=0,72$). Эти результаты лучше описываются формулой (4) для $y=0,72$ [12].

η/η_0 от значения параметра «у» половинная концентрация как и крутизна³ S кривой тушения также зависят от значения «у».

На рис. 2 показана приведенная половинная концентрация акцептора $\gamma_{A, 1/2} = \sqrt{\eta_{0D}} C_{A, 1/2}/C_{0A}$ (а также крутизна S) в зависимости от параметра «у» вычисленная при помощи формулы (4) ($C'_{0A} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_{0A}$). Для $y=0$ и $\eta_0=1$ получается $C_{A, 1/2}=0,43 C'_{0A}$, что соответствует соотношению приведённой Фёрстером (стр. 219 в [1]).

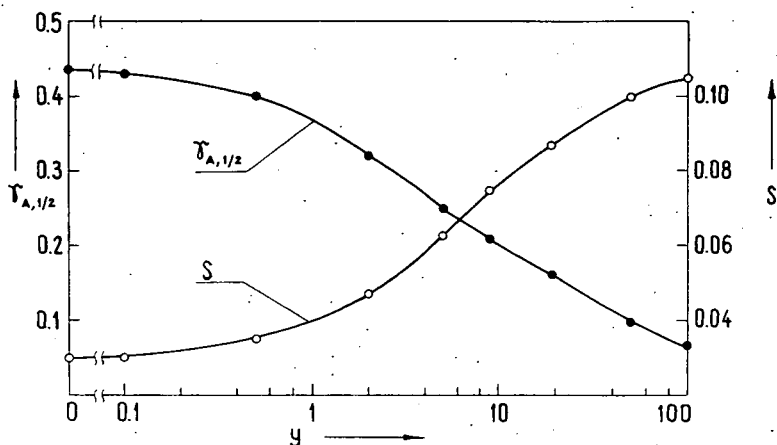


Рис. 2. Зависимость приведенной половинной концентрации $\gamma_{A, 1/2}$ и крутизны S кривой тушения от параметра y .

Вышеприведённые теоретические и экспериментальные результаты доказывают существенного влияния посредничества молекул донора, находящихся в окружении молекулы D^* на безызлучательный перенос возбуждения на молекулу A согласно схеме (3). Этот механизм играет существенную роль в случае, когда неравенство (7) не выполняется т. е. в системах с большим значением γ_D/γ_A и в области высоких концентраций C_D . Следует отметить хорошее согласие теории с экспериментом тем более, что параметры C_{0D} , C_{0A} и η_{0D} входящие в формулу (6), были определены опытным путём.

3. Концентрационное тушение фотолюминесценции

3.1. Во многих случаях концентрационное тушение ФЛ может быть объяснено безызлучательным переносом энергии с возбужденных мономеров D^* на нелюминесцирующие димеры D_{II} [1, 13, 31—34]. Такой перенос может происходить многоступенчато, согласно схеме (3) [34—37, 11]. Пред-

³ Крутизна S кривой тушения определяется отношением $\frac{C_{0,9}}{C_{0,1}}$ концентраций, отвечающих 10- и 90- процентному падению η/η_0 .

полагая только прямой перенос возбуждения и малое значение степени димеризации

$$\alpha = \frac{C''}{2C} \ll 1, \quad (9)$$

Фёрстер получил на квантовый выход ФЛ приближенную формулу:⁴

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \frac{KC^3}{2C_0'^2}}, \quad (10)$$

где $K = C''/C'^2$ — константа димеризации.

Для правильного описания концентрационного тушения ФЛ можно использовать выр. (4), если принять, что в роли доноров и акцепторов выступают мономеры и димеры.

В таком случае

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - f(\gamma)}{1 - \alpha_0 \frac{\gamma_D}{\gamma} f(\gamma)}, \quad (4')$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D\Pi} = \frac{\sqrt{\pi\eta_0}}{2} \left(\frac{C'}{C_0'} + \frac{C''}{C_0''} \right), \quad (6')$$

где C' и C'' — концентрации мономеров и димеров,

C_0' и C_0'' — критические концентрации переноса возбуждения с D^* на D и с D^* на D_{Π} .

3.2. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты, касающиеся концентрационного тушения ФЛ Na — флуоресцеина в глицерине [33] а также родамина 6Ж в глицерине [13].

На этом рисунке представлены и теоретические кривые рассчитанные по формуле (4') для двух значений безразмерной константы димеризации⁵ K_γ и нескольких значений параметра α_0 (непрерывные линии) а также кривые⁶

⁴ Формула (10) совпадает с формулой Душинского [38].

⁵ Между безразмерной константой равновесия $K_\gamma = \gamma_{D\Pi}/\gamma_D^2$ и константой димеризации $K = C''/C'^2$ имеется соотношение:

$$K_\gamma = \frac{2KC_0'^2}{\sqrt{\pi\eta_0} C_0''}. \quad (11)$$

⁶ η/η_0 представлено в зависимости от $\gamma = C/C_0'$. Однако для растворов Na-флуоресцеина

$$\gamma_{D\Pi} \ll \gamma_D \quad (12)$$

всей области концентраций и $\gamma \approx \gamma \sim \frac{C'}{C_0'}$, что требовали бы учета в выр. (10) фактора $\frac{KC_0''}{2} \left(\frac{C_0'}{C_0''} \right)^3$

вместо $\frac{KC_0''}{2}$. Это касается также растворов родамина 6Ж, хотя в этом случае неравенства

(12) и (9) не выполняются в такой степени, как для Na-флуоресцеина. Однако учет этих поправок изменил бы незначительно кривые 3 и 6.

Таблица 1.

Экспериментальные данные, необходимые для определения K , и γ для растворов Na — флуоресцеина и родамина 6Ж в глицерине

	Вязкость пуазы	C_0''	C_0'	K л/моль	η_0
		10^{-3} моль/л			
Na-флуоресцеин в глицерине	3,3*	3,17	4,52	0,065	0,89
родамин 6Ж в глицерине	5,3**	2,37	3,06	11,1	0,60

* $T = 303^\circ \text{K}$

** $T = 293^\circ \text{K}$

рассчитанные по формуле (10) для тех значений K и C_0'' на основе которых определено K . Значения K , C_0'' а также C_0' и η_0 характеризующие упомянутые растворы, приведены в таблице 1. Как видно из рис. 3, выр. (4') в отличие от выр. (10) хорошо описывает результаты экспериментов во всей области концентраций. Приближенная формула (10) предусматривает значительно высшие значения η/η_0 так в случае системы с малыми, как и с большими значениями константы димеризации. Необходимо подчеркнуть, что теоретические кривые, для которых наблюдается согласие с экспериментом (кривые 1 и 4), соответствует $\alpha_0 < 1$. Это значит, что рядом с тушением ФЛ димерами имеет место добавочный механизм тушения. Следует заметить, что параметр α_0 не одинаково влияет на ход кривых соответствующих разным значениям K . При высших

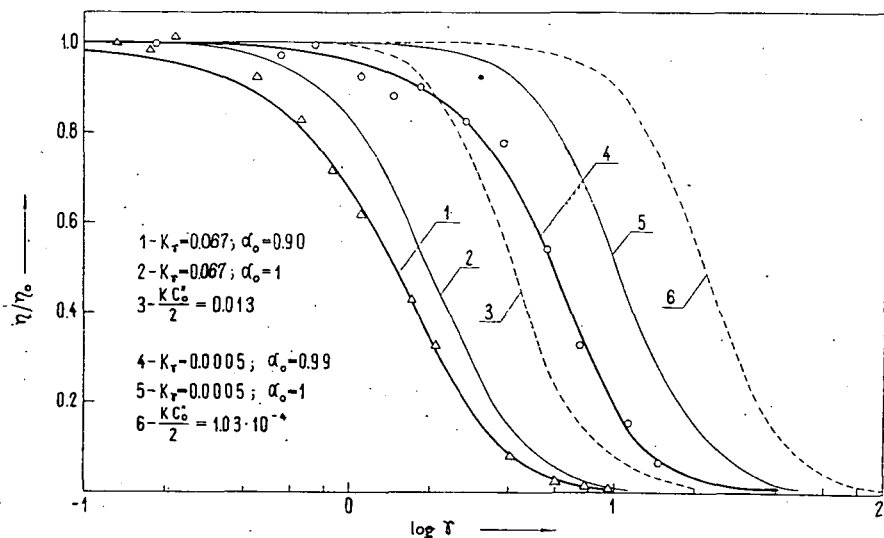


Рис. 3. Квантовые выходы ФЛ глицериновых растворов Na — флуоресцеина (○) и родамина 6Ж (Δ) в зависимости от приведенной концентрации γ . Непрерывные линии — теоретические кривые по формуле (4') для нескольких значений K , и α_0 ; прерывистые линии — по формуле (10).

значениях K_y это влияние меньше, чем при более низких значениях K_y (см. кривые 2 и 1, а также 5 и 4 на рис. 3).

Наблюдаемая в данном случае крутизна S кривых тушения значительно превосходит аналогичную величину соответствующую тушению посторонними поглощающими веществами и сильно зависит от значения константы димеризации. То же самое касается половинной концентрации $\gamma_{1/2}$. На рис. 4 пред-

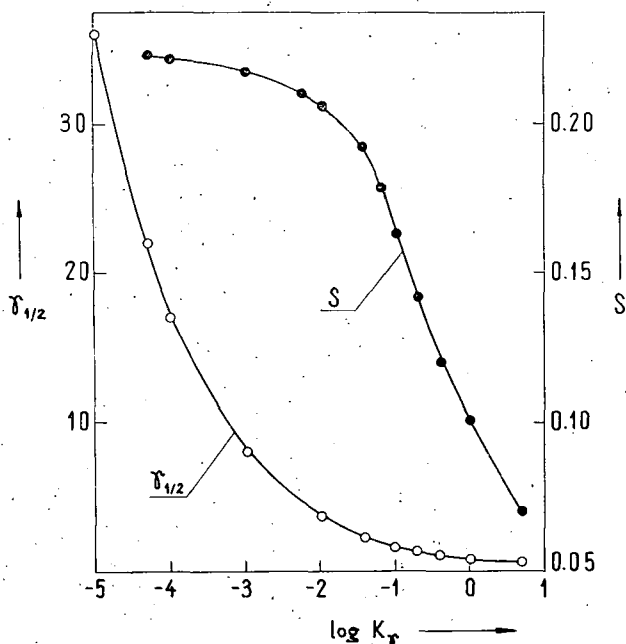


Рис. 4. Зависимость приведенной половинной концентрации $\gamma_{1/2}$ и крутизны S кривой тушения ФЛ от значения константы димеризации.

ставлены зависимости S и $\gamma_{1/2}$ от K_y вычисленные на основе выр. (4') для $\alpha_0 = 1$. В области малых K_y крутизна S очень большая ($\sim 0,2$) и только в случае сильной димеризации она снижается, достигая значения сравнимые со значениями для кривых тушения посторонними веществами, соответствующим большим отношениям γ_D/γ_A (см. рис. 2). Половинная концентрация $S_{1/2}$ в случае систем с $K_y < 10^{-4}$ более чем в 20 раз превышает критическую концентрацию S'_0 . Для систем со сильной димеризацией ($K_y > 0,1$) значения $S_{1/2}$ приближаются к значению S'_0 . На рис. 5 приведены те же экспериментальные результаты, касающиеся родамина 6Ж, что и на рис. 3. Однако квантовый выход представлен здесь в зависимости от γ_{DII} а не от γ .

На этом рисунке дополнительно приведены теоретические кривые вычисленные на основе формулы (4') для того же значения K_y и α_0 (кривые 1 и 2). Кривая 3 представлена для $K_y \rightarrow \infty$ и $\alpha_0 = 1$ соответствует прямому переносу возбуждения с D^* на D_{II} . Она идентична с кривой 3 на рисунке 1. Видно, что

экспериментальные точки значительно отклоняются от кривой 3 во всей области концентраций. Этот факт выступает сейчас ещё более чётко⁷, чем в случае тушения ФЛ посторонними поглощающими веществами, что указывает на необходимость учета многоступенчатого механизма (3) для правильного описания концентрационного тушения в исследуемых растворах.

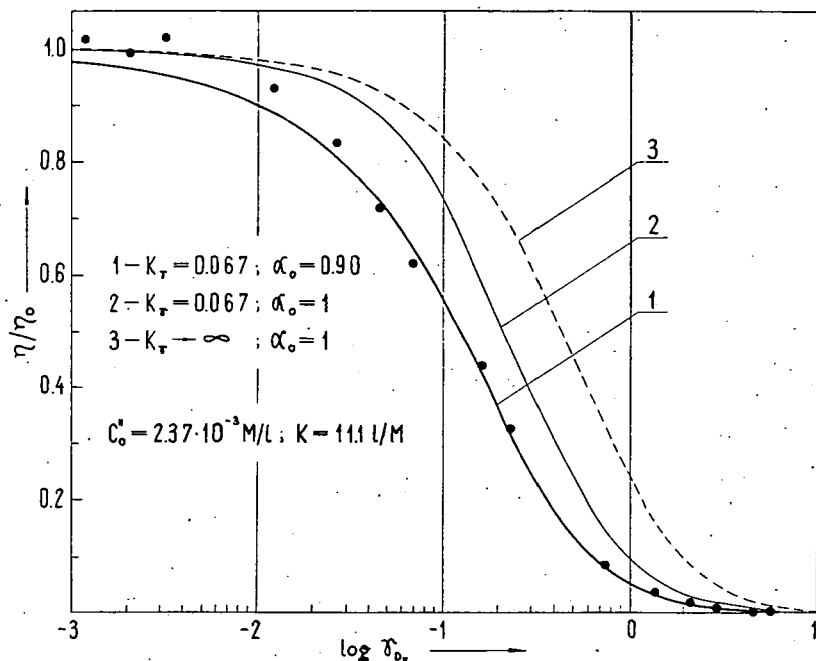


Рис. 5. Квантовый выход ФЛ родамина 6Ж в глицерине в зависимости от приведенной концентрации димеров $\gamma_{D_{II}}$.

4. Ремиграция и самотушение в теории концентрационной деполаризации фотолюминесценции (КДФЛ)

Правильное описание КДФЛ требует учета самотушения а также ремиграции энергии к молекулам D_0 , которые были первоначально возбуждены поглощением света. Известно, что в случае статистического распределения ориентации молекулярных осцилляторов, только молекулы D_0 , вносят вклад в степень поляризации наблюдаемой люминесценции [39—41].

Эффективность ремиграции возбуждения зависит от концентрации люминесцирующего вещества и от самотушения, обусловленного многоступенчатым переносом возбуждения с D^* на D_{II} [42]. Эта проблема была рассмотр-

⁷ Еще большего несогласия следовало бы ожидать в случае систем с низшим значением K_t .

рена с помощью модели люминесцентного центра (названного моделью наиболее вероятного пути MPP), состоящего из молекул D_0, D_1, D_2 , где D_1 — самый ближний сосед D_0 , а D_2 — самый ближний (или второй после D_0) сосед D_1 [42]. Там получены выражения для относительных выходов $\frac{\eta_{(0)}}{\eta_0}$, $\frac{\eta_1}{\eta_0}$ и $\frac{\eta_2}{\eta_0}$ фотолюминесценции испускаемой соответственно молекулами D_0, D_1, D_2 . На рис. 6 сравнено выр. (4'), определяющее полный выход ФЛ растворов с выходом

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)_{\text{MPP}} \equiv \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} + \frac{\eta_1}{\eta_0} + \frac{\eta_2}{\eta_0} \approx (1-f) \left[1 + \frac{\alpha f + (\alpha f)^2}{1 - \frac{3}{4}(\alpha f)^2} \right] \quad (13)$$

фотолюминесценции испускаемой только молекулами D_0, D_1, D_2 ⁸. Выражения (4) и (13) представлены для $K_r=0$ и $K_r=0,1$ ($\alpha_0=1$). Следует отметить, что в

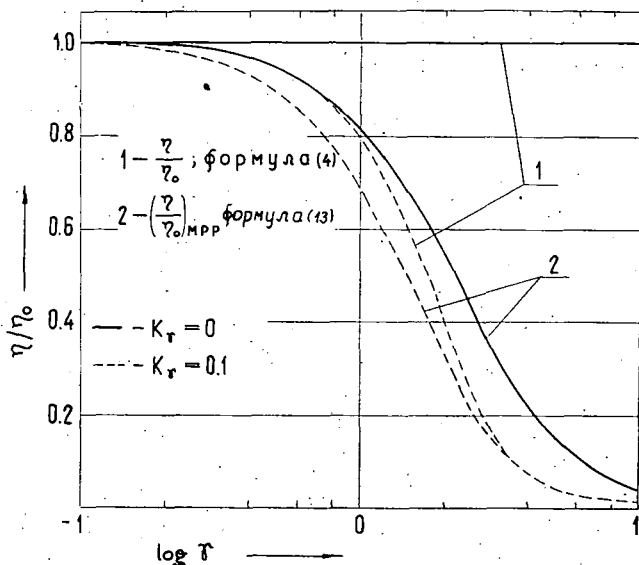


Рис. 6. Концентрационная зависимость квантового выхода ФЛ в случаях:

- 1) число активных молекул в центре люминесценции $N \rightarrow \infty$ (кривые 1); 2) $N=3$ (кривые 2).

⁸ Выр. (13) получено из выр. (14) — (16) (из [42]), принимая в них формально фактор Ериксона и Оре [43] $\bar{Q} = \frac{1}{2}$, что отвечает равномерному распределению молекул в люминесцентном центре. Выр. (13) представляет хорошее приближение точного выражения, в котором $\bar{Q} = \bar{Q} \left(\frac{c''}{c_0'} \right)$ и принимает значения в интервале $\langle 1, 0,6 \rangle$ для $\frac{c'}{c_0'} \in \langle 0, \infty \rangle$.

случае когда самотушения не наблюдается ($K_r=0$) выходы $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{MPP}$ и $\frac{\eta}{\eta_0}$ очень сильно различаются в области больших γ (непрерывные кривые 1 и 2). Резкое уменьшение выхода $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{MPP}$ в области высоких γ обусловлено эффективной отдачей энергии возбуждения из люминесцентного центра к активным молекулам, не принадлежащим к центру. Отсюда следует, что предположение о полной локализации энергии возбуждения в пределе центра люминесценции, состоящего из небольшого числа молекул, неправильно в тех случаях, когда не учитывается самотушение в растворах достаточно высокой концентрации. В случае $K_r=0,1$ разница выходов $\frac{\eta}{\eta_0}$ и $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{MPP}$ относительно мала и практически исчезает для самых больших концентраций (прерывистые кривые 1 и 2).

5. Заключение

Приведенные экспериментальные результаты доказывают, что многоступенчатый механизм переноса возбуждения играет существенную роль в люминесцирующих растворах. Его значение особенно велико в случае растворов с большим отношением приведенных концентраций донора и акцептора, а также высокой концентрации донора. При концентрационном тушении, когда в роли акцептора энергии выступают нелюминесцирующие димеры, миграция энергии возбуждения в системе доноров эффективно увеличивает тушение ФЛ. Этот механизм существенно влияет также на ход кривых КДФЛ. В случае растворов, в которых концентрационное тушение ФЛ не имеет места, многократный перенос возбуждения между молекулами со случайной пространственной ориентировкой приводит не только к деполяризации свечения, а также к отдаче энергии возбуждения вне предела люминесцентного центра.⁹ Это обстоятельство имеет существенное значение при вычислении вероятности ремиграции возбуждения к молекулам D_0 а также выхода $\eta_{(0)}$ ФЛ этих молекул. В случае растворов, в которых самотушение имеет место ($K_r > 0$) многоступенчатый механизм ведет в области высоких концентраций к эффекту реполяризации ФЛ.

Настоящая работа выполнялась по программе Польской Академии Наук ПАН — 3.2.08.

Литература

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
- [2] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 13, 175 (1954); 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
- [3] Галанин, М. Д.: „Труды ФИАН СССР”, 12, 3 (1960).
- [4] Levshin, V. L.: Acta Phys. Polon. 26, 455 (1964).
- [5] Szalay, L.: Acta Phys. Polon. 26, 511 (1964).
- [6] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. 20a, 82 (1965).
- [7] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. 30, 145 (1971).

⁹ В моделях люминесцентного центра принимается вообще, что они состоят из небольшого числа активных молекул, находящихся в ближайшем окружении D_0 .

- [8] *Kawski, A., J. Kamiński, E. Kuteń*: J. Phys. B Atom. Molec. Phys. **4**, 609 (1971).
- [9] *Сарджевский, А. М., А. Н. Севченко*: Анизотропия поглощения и испускания света молекулами, Минск, 1971.
- [10] *Förster, Th.*: Ann. Physik (Leipzig) **2**, 55 (1948).
- [11] *Bojarski, C.*: Z. Phys. Chem. Frankfurt **75**, 242 (1971).
- [12] *Bojarski, C., F. Burak, E. Grabowska, L. Kaczyńska*: Z. Naturforsch., in Druck.
- [13] *Bojarski, C., J. Kuśba, G. Obermüller*: Z. Naturforsch. **26a**, 255 (1971).
- [14] *Bojarski, C., A. Bujko, J. Dudkiewicz, J. Kuśba, G. Obermüller*: Acta Phys. Polon. in press.
- [15] *Ore, A., E. L. Eriksen*: Physica Norvegica **5**, 57 (1971).
- [16] *Bojarski, C.*: J. Luminescence **5**, 413 (1972).
- [17] *Буршетин, А. И.*: ЖЭТФ **62**, 1965 (1972).
- [18] *Сакун, В. П.*: ФТТ **14**, 2199 (1972).
- [19] *Розман, И. М.*: Изв. АН СССР. сер. физ. **37**, 502 (1973).
- [20] *Golubov, S. I., Yu. V. Konobeev*: phys. stat. sol. (b) **56**, 69 (1973).
- [21] *Förster, Th.*: Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [22] *Галанин, М. Д.*: ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
- [23] *Самсон, А. Н.*: Оптика и спектроскопия **4**, 511 (1962).
- [24] *Багдасарян, М. С., А. Л. Мулер*: Оптика и спектроскопия **18**, 990 (1965).
- [25] *Агрест, М. М., С. Ф. Клидин, М. М. Рикенлаз, И. М. Розман*: Оптика и спектроскопия **27**, 946 (1969).
- [26] *Bojarski, C.*: Acta Phys. Polon. **33**, 573 (1968).
- [27] *Levshin, V. L., Yu. I. Grineva*: Acta Phys. Polon. **34**, 791 (1968).
- [28] *Горшков, В. К.*: Труды I-ого Всесоюзного семинара по безызлучательной передаче энергии в конденсированных средах, Ереван, 139 (1970).
- [29] *Горшков, В. К., В. А. Яшин*: Труды I-ого Всесоюзного семинара по безызлучательной передаче энергии в конденсированных средах, Ереван, 149 (1970).
- [30] *Жевандров, Н. Д., В. К. Горшков, В. А. Яшин*: Ж. прикл. спектроскопии **15**, 107 (1971).
- [31] *Левшин, В. Л.*: Изв. АН СССР. сер. физ. **27**, 540 (1963).
- [32] *Strauss, G., S. B. Brody, T. Kurusev*: J. Chem. Phys. **75**, 2727 (1971).
- [33] *Bojarski, C., J. Dudkiewicz*: Z. Naturforsch. **27a**, 1751 (1972).
- [34] *Rabinowitch, E.*: Photosynthesis. Interscience Publishers, Inc., New York, 1956 pp. 1280—1310.
- [35] *Förster, Th.*: Comprehensive Biochemistry (Ed. by M. Florkin and E. H. Stolz), Elsevier, Amsterdam, (1967) Vol. 22. pp. 61—80.
- [36] *Perrin, F.*: Compt. Rend. **192**, 1727 (1931).
- [37] *Dexter, D. L.*: J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- [38] *Душинский, Ф. А.*: ДАН СССР **14**, 73 (1937).
- [39] *Галанин, М. Д.*: „Труды ФИАН СССР” **5**, 341 (1950).
- [40] *Ketskeméty, I.*: Acta Phys. Chem. Szeged **1**, 29 (1955).
- [41] *Jabłoński, A.*: Acta Phys. Polon. **A38**, 453 (1970).
- [42] *Bojarski, C.*: Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna, Toruń, 1972. II Luminescencja Substancji Organicznych, Preprint Nr 206, s. 14—22.
- [43] *Eriksen, E. L., A. Ore*: Physica Norvegica **2**, 159 (1967).

RESONANCE MIGRATION OF EXCITATION ENERGY IN LUMINESCENT SOLUTIONS

C. Bojarski

The role of the exciting energy diffusion in the process of quenched fluorescence caused by foreign substance was studied. It was found that in the case of concentration quenching in monomer systems the diffusion of the exciting energy increased the efficiency of quenching. It was demonstrated that, without taking into consideration self quenching, the hypothesis of total localization of the exciting energy in the surroundings of the luminescent center is incorrect.

RED AND BLUE FLUORESCENCE OF LASER-EXCITED CRYPTOCYANINE DYE SOLUTIONS

By

D. LEUPOLD, R. KÖNIG and B. VOIGT

Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
Berlin-Adlershof

Cryptocyanine is frequently used in laser technics as passive Q-switcher in impulse lasers and as active material of dye lasers. The mechanism underlying excitation and bleaching is not cleared up to this day. The aim of the authors is to prove that the investigation of the luminescence of cryptocyanine excited by a Q-switched rubin laser of variable intensity gives useful information about the electron transfer.

The authors studied the fluorescence and absorption spectra of cryptocyanine excited with the ground frequency and its second harmonics of a Q-switched laser and found that, in the case of high exciting intensities, luminescence in the blue range occurs instead of the red luminescence normally found. The blue luminescence is interpreted by a two-photon excited state and by photochemical reactions occurring in the excited state.

Introduction

Cryptocyanine is a dye frequently used in the field of lasers and laser spectroscopy, for instance as a saturable absorber for passive generation of nanosecond and picosecond ruby laser pulses, as active material of the dye laser and as a test molecule for new nonlinear optical devices. Hence it follows, that many informations on the cryptocyanine molecule were obtained. Nevertheless the basic mechanism of excitation and bleaching with ruby laser illumination is not yet fully explained. In this paper we try to show that the study of cryptocyanine luminescence by excitation with variable intensities of a Q-switched ruby laser gives useful informations on the electronic transitions involved in the saturation process and on photochemical reactions in several excited states.

Deactivation channels of the first excited singlet state S_{10}

At low excitation intensities only the normal red fluorescence of cryptocyanine can be observed. In Fig. 1 this radiative transition is indicated by a straight arrow between S_{10} and S_{00} . The quantum yield of the red fluorescence is $\eta = (7.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-3}$ [1] resp. $\eta = (7.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$ [2] in ethanol and $\eta = (4.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$ in methanol [1].

Among the radiationless S_{10} -deactivations the ISC to the triplet is an unimportant process [2]¹, but the transition to a state S'_0 is an interesting channel. We interpret

¹ This and all the following results refer to alcoholic solutions.

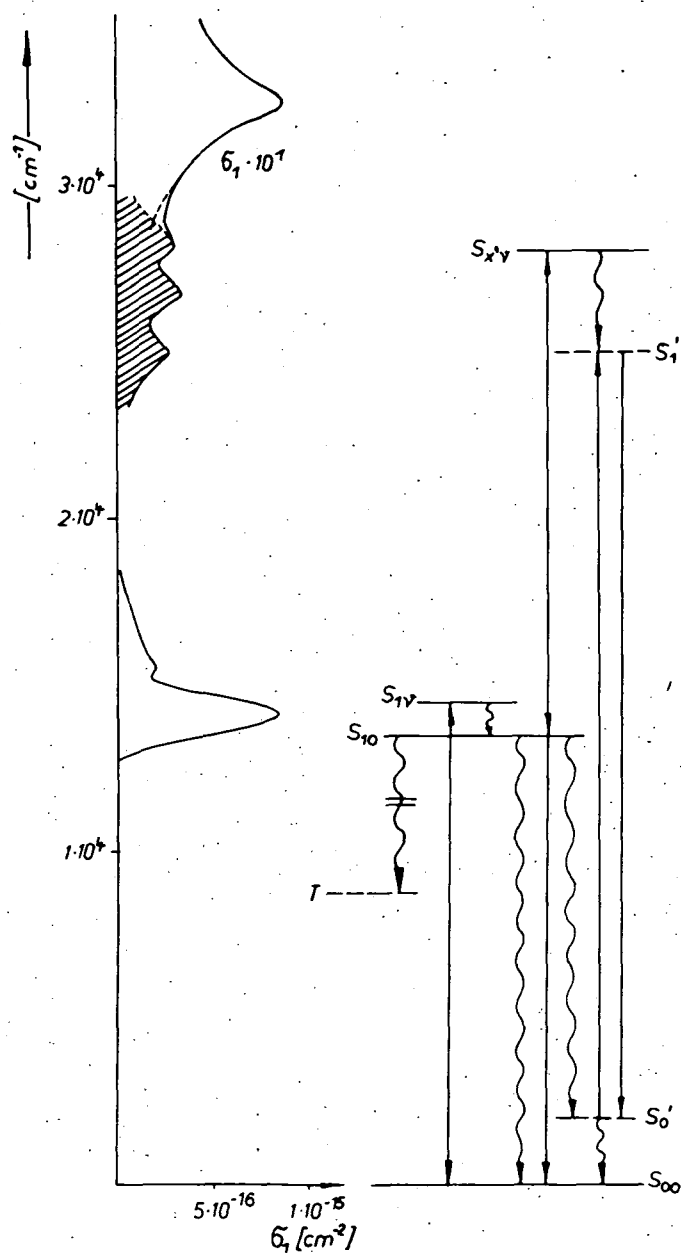


Fig. 1. Absorption spectrum of the ground state (on the left) and energy levels and transitions (on the right) of cryptocyanine in methanol. (The exact energetic position of the broken levels is unknown).

this state as the ground state of a fragment of the cryptocyanine π -electron system. We assume that the break is caused by interaction with a solvent molecule at positions of the cyanine chain with partial electron lack. Such interactions between cyanine dyes and solvent molecules of Lewis base type were studied by SCHEIBE *et. al.* [3] in the electronic ground state. In our case the break takes place in the first excited singlet state, the possible positions of a solvent attack are β , δ and the nitrogen atoms. (See Fig. 2.) For the identification of the photoproduct S'_0 there are at least three informations: The relaxation time of the S'_0 state is of the order of 200 nsec; the S'_0 absorption spectrum has a maximum at 430 nm [4–6]; the absorption maximum of a molecule like the terminal rings of cryptocyanine is located at 320 nm [7]. From absorption data we conclude that the break of the π -electron system of cryptocyanine by the transition $S_{10} \rightarrow S'_0$ takes place at the nitrogen atom. This is in accordance also with the absorption spectra of other fragments of the π -electron system of cryptocyanine, described below.

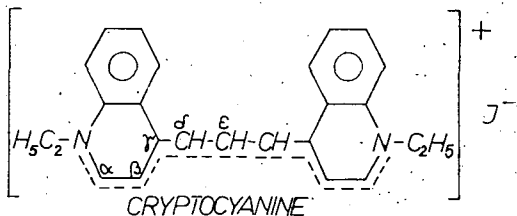


Fig. 2

Besides the normal red fluorescence, at sufficient ruby laser intensities we can observe a second fluorescence band, appearing in the blue range [4, 5]. The shape of the spectral band is shown in Fig. 3. The maximum is located at 462 nm, the half-width is about 50 nm.

Population and deactivation of higher excited states

Besides the normal red fluorescence, at sufficient ruby laser intensities we can observe a second fluorescence band, appearing in the blue range [4, 5]. The shape of the spectral band is shown in Fig. 3. The maximum is located at 462 nm, the half-width is about 50 nm.

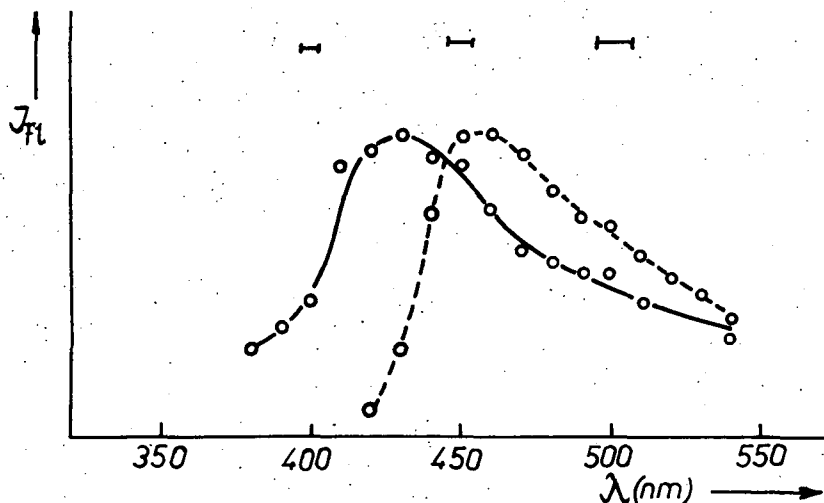


Fig. 3. Fluorescence spectra of a cryptocyanine/methanol-solution by excitation with a Q-switched ruby laser (broken line), or with its second harmonics (straight line).

This band indicates that a second absorption of a ruby photon takes place after the $S_0 \rightarrow S_1$ transition (see arrow between S_{10} and $S_{x'v}$ in Fig. 1). We have measured this excited state absorption band in the spectral range at 700 nm [8]; the maximum is located at about 710 nm with a maximum cross section $\sigma > 10^{-15} \text{ cm}^2$. According to our investigations described elsewhere [9], the terminal state of this S_1 -absorption is a two-electron excited state (a double excited configuration in the picture of simple one-electron orbital representation). The direct radiative combination of the state S_x with the ground state is forbidden. One of the deactivation channels of S_x is characterized by the blue fluorescence. The first

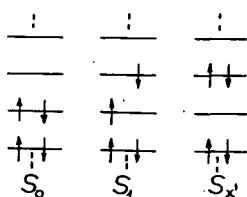


Fig. 4

step at this channel may be a radiationless transition to a one-electron excited state of corresponding energy. The vibrationless level of this state may be the starting level of the blue fluorescence. We assume, that this state is the first excited state S'_1 of the photoproduct of cryptocyanine mentioned above. There are two reasons for this assumption. First: The normal Stokes shift between the S'_0 absorption (430 nm) and the blue fluorescence. Secondly: The positions of the solvent attack in the cryptocyanine chain will be probably the same in the S_1 state and in the S_x state since the change in the electron density distribution at each atom of the cryptocyanine has the same direction for both transitions ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_x$), caused by the identical orbital transitions. So we assume that the terminal state of the blue fluorescence is the S'_0 state.

Summarizing: The cycle $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_x \rightarrow S'_1 \rightarrow S'_0 \rightarrow S_0$ represents one branch of the complex nonlinear absorption and deactivation of cryptocyanine at ruby laser irradiation.

Excitation with the second harmonic of a Q-switched ruby laser (347 nm)

In the case of 347 nm excitation we observe no red cryptocyanine fluorescence, but a fluorescence band at 430 nm (see Fig. 3.). An explanation of this result can be given on the basis of a new interpretation of the conventional cryptocyanine absorption spectrum. This points to the circumstance that the 3 bands between 350 and 400 nm (hatched part in Fig. 1) do not belong to the normal cryptocyanine molecule, but to similar fragments as discussed above in the case of the photoproduct. The positions of break of the π -electron system by solvent attack are now, in the ground state, the positions α or γ or ϵ . Consequently, irradiation of a cryptocyanine solution with the second harmonic of ruby produces excitation of such fragments. Therefore instead of the fluorescence of the normal cryptocyanine molecule, the blue fluorescence of fragments appears.

References

- [1] Leupold, D., B. Voigt; R. König: *J. Luminescence* **5**, 308 (1972).
- [2] Dempster, D. N., T. Morrow, R. Rankin, F. Thompson: *Chem. Phys. Letters* **18**, 488 (1973).
- [3] Scheibe, G., G. Buttgerit, E. Daltrozzo: *Angew. Chem.* **75**, 1023 (1963).
- [4] Müller, A., E. Pflüger: *Chem. Phys. Letters* **2**, 155 (1968).

- [5] Voigt, B.: Seminar Nichtlineare Optik, Lublin, 1971.
- [6] Galanin, M. D., H. A. Tschishikova: Optika i Spektr. 34, 197 (1973).
- [7] Klagge, M.: Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 1973.
- [8] Voigt, B., R. Menzel, D. Leupold, R. König: Optics Commun. in preparation.
- [9] Leupold, D., M. Scholz, S. Mory, B. Voigt, R. König, R. Menzel, in preparation.

КРАСНАЯ И ГОЛУБАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ КРИПТОЦИАНИНА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРА

Д. Леупольд, Р. Кэниг, Б. Фойгт

Криптоцианин, как затвор для импульсных лазеров и активное вещество лазеров на красителях, широко используется в лазерной технике. Механизм возбуждения и просветления криптоцианина до сих пор не ясен. В работе показано, что исследование люминесценции криптоцианина при возбуждении моноимпульсным рубиновым лазером с разной интенсивностью дает полезную информацию об электронных переходах. Были исследованы спектры флюоресценции и поглощения при возбуждении основной и второй гармоникой моноимпульсного рубинового лазера. В случае интенсивного возбуждения вместе с красной люминесценцией появляется голубая люминесценция. Голубая люминесценция, по мнению авторов, объясняется как двухфотонным возбуждением, так и фотохимической реакцией в возбужденном состоянии.

FLUORESCENCE AND EXCIMER KINETICS IN MICELLAR DETERGENT SOLUTIONS

By

M. HAUSER and U. KLEIN

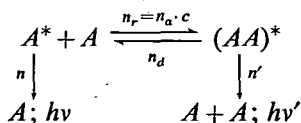
University of Stuttgart, Federal Republic Germany

Fluorescence and excimer kinetics of pyrene dissolved in micellar water/detergent solutions are intramolecular phenomena. If the average occupation number is not too small, the concentration dependence is similar to that of ordinary solutions in an organic solvent. In the system pyrene/Na-dodecylsulfate/water, where the average occupation is about one pyrene molecule per micelle, the monomer fluorescence comes (to the dominant part) from singly occupied micelles and the excimer fluorescence exclusively from twice occupied micelles. The intramolecular excimer kinetics of the twice occupied micelles is independent of the pyrene (brutto-) concentration, which only determines the distribution of pyrene molecules among the micelles. The number g of detergent molecules per micelle can be calculated from fluorescence intensity measurements by way of statistical considerations. g is strongly increasing with the ionic strength I of the aqueous solvent at the expense of the quantity of micelles; hereby a new type of monomer/excimer fluorescence-change is observed. The rate constant n_r of intramolecular excimer formation, not depending on pyrene (brutto-) concentration, varies with g . The dependences $g(I)$ and $n_r(g)$ were measured.

Aromatic hydrocarbons can be dissolved in aqueous micellar solutions of detergents. With regard to fluorescence and excimer kinetics such systems behave more or less similarly as ordinary solutions of the aromatic hydrocarbons in organic solvents. Though the micellar systems are to be described partly by other parameters than ordinary solutions, it can be stated that encounters between the micelles and/or inter-micellar transitions of the aromatic molecules exert practically no influence on excimer kinetics¹. The higher the average occupation of the micelles by aromatic molecules, the more similar is the behaviour to homogenous solutions. In the case of multiple occupation we apparently can describe the concentration dependence of fluorescence and excimer kinetics by the concept of a local concentration [1], as if the micelles were another liquid phase immiscible with the water phase, the aromatic molecules being soluble in the former only. We have investigated a system—pyrene in aqueous solution of Na-dodecylsulfate—the maximum occupation of which is about one aromatic molecule per micelle on the average. In order to understand the different behaviour of this system let us briefly review the main features of excimer kinetics in ordinary solutions. According to the

¹ This can hardly be true in general for slower chemical processes.

reaction scheme [2]



this is the bimolecular diffusion-controlled excimer formation process, rate constant $n_r = n_a \cdot c$, where c is the concentration of the unexcited monomer A , which competes with the deactivation processes of the primarily excited monomer A^* . The latter processes such as fluorescence, intersystem crossing, etc. can be described by a common rate constant n . This can also be done with the deactivating processes of the excimer $(AA)^*$, giving the rate constant n' and competing with the excimer dissociation, rate constant n_d . The time dependences of fluorescence of both excited species are given by the concentrations $A^*(t)$ and $(AA)^*(t)$, described by two simultaneous differential equations derived from the reaction scheme. In the photostationary state the fluorescence intensity I of the monomer depends on c in accordance with a Stern—Volmer straight line $I_0/I = 1 + c/c_h$; the excimer fluorescence intensity I' fits another straight line $I'_\infty/I' = 1 + c_h/c$, the half value concentration c_h being the same in both equations, $c_h = n(n' + n_d)/n' \cdot n_a$. If we excite the fluorescence by a light flash of negligible duration (δ -function), then both time dependences or 'decay functions' $I_\delta = C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t}$ and $I'_\delta = C_3(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$ consist of two exponential functions. In order to know all four rate constants of the reaction scheme, it is sufficient to measure λ_1 and λ_2 as functions of c because

$$\lambda_1 + \lambda_2 = n + n' + n_d + n_a \cdot c \quad (1)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = n(n' + n_d) + n' \cdot n_a \cdot c \quad (2)$$

involve four straight line parameters. — In Fig. 1 one can see experimental decay functions of pyrene in dodecane solution (which should be similar to the aliphatic interior of dodecylsulfate micelles). The monomer fluorescence intensity rises almost as fast as the exciting flash, but the excimer intensity maximum is pronouncedly shifted to later times. The exciting flash is separately shown on the left of the figure. The monomer curves are normalized to constant height of their maxima; the excimer curves are normalized so as to demonstrate that later both fluorescence components obey the same constant — the smaller of the two — because the contribution of the larger one has already approached zero². The concentration of curve *b* is approximately equal to c_h . — The following figures refer to our micellar system. From Fig. 2: one can see that to a large extent, excimer kinetics, has nothing to do with encounters between the micelles [1]. The dilution of the micellar solution with water can be increased to much more than tenfold without any change in the excimer/monomer fluorescence intensity ratio; according to the reaction scheme one should expect this ratio to be proportional to the pyrene concentration and it should at least be influenced in that sense, if excimer formation

² In principle one could use the concentration dependences of C_1 , C_2 and C_3 for kinetic analysis too, but this procedure is not recommended for various reasons.

³ Generally one of the two λ of an excimer system is limited by $n \leq \lambda \leq n'$, but the other increases strongly with concentration and may become immeasurable.

were favoured by encounters of the micelles. But the intensity ratio depends only on the concentration ratio of aromat/detergent; as far as the concentration of the micelles c_M remains proportional to the concentration of the detergent c_D . The latter is no longer true if c_D becomes comparable to the critical concentration

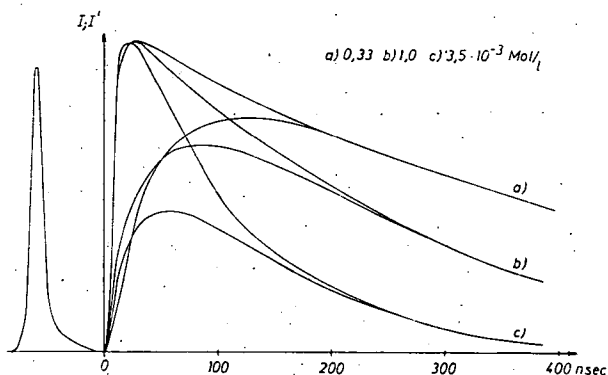


Fig. 1. Time dependence of pyrene fluorescence at various concentrations in dodecane

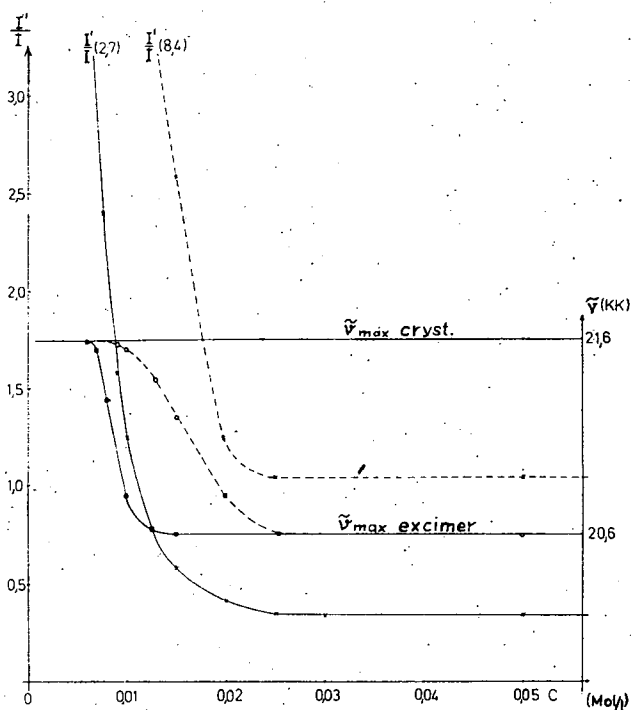


Fig. 2. Excimer/monomer intensity quotients and apparent spectral shifts of excimer maximum depending on detergent concentration at constant pyrene/detergent concentration ratio

c_k of micelle formation in accordance with the equation $c_M \approx (c_D - c_k)/g$, where g is the number of detergent molecules per micelle. With higher and higher dilution more and more micelles are destroyed; pyrene molecules are distributed among the remaining micelles. Excimer formation is favoured according to the rising average occupation and finally pyrene crystallites get segregated, however, sedimentation is very slow and pyrene crystal fluorescence appears to be contributing to a further rise of I'/I . The real increase of excimer intensity can be separated from the misleading rise as one can see from Fig. 3, showing some of the total fluorescence spectra from which the curves of Fig. 2 were evaluated. As soon as pyrene crystallites are segregated, the excimer maximum begins to shift towards the crystal fluorescence maximum. In case of the dashed I'/I curve in Fig. 2 the micelles have been almost saturated and there was little possibility for redistribution of pyrene molecules with

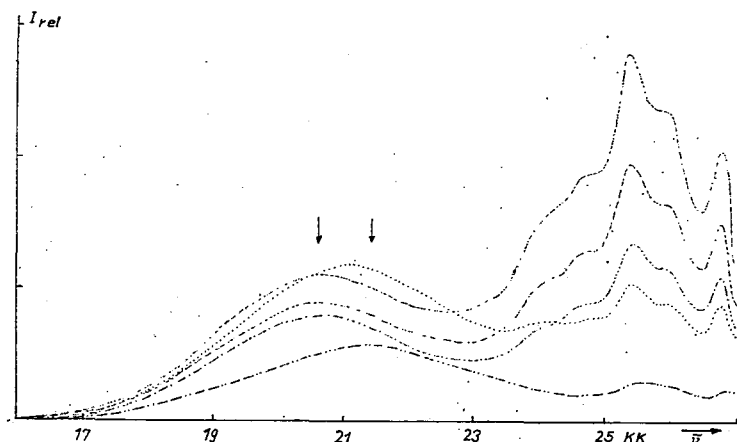


Fig. 3. Total fluorescence spectra from which the dependences in Fig. 2 were evaluated

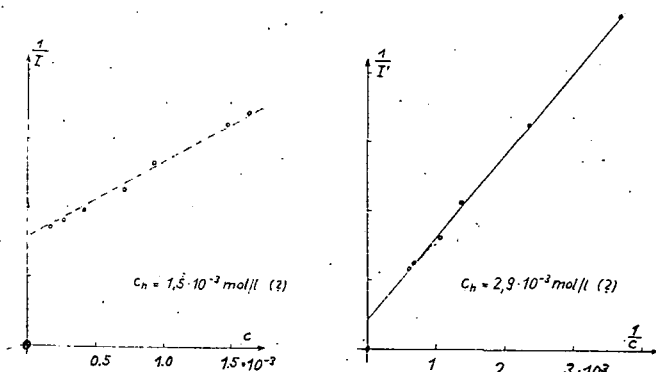


Fig. 4. Reciprocal fluorescence intensities $1/I$ of monomer and $1/I'$ of excimer depending on pyrene concentration at constant detergent concentration $c_D = 0.1 \text{ mol/l}$

dilution; the apparent rise of the intensity ratio is caused partly by pyrene crystallites from its beginning. We shall not further discuss the behaviour of our system in the vicinity of the critical concentration c_k , but we notice the possibility of measuring critical concentrations by excimer studies.

While the results shown in Figs. 2 and 3 could be explained with the concept of local concentration too; this is hardly possible with the behaviour shown in Fig. 4. The reciprocal fluorescence intensities I/I and I/I' seem to fit straight lines, but the apparent half value concentrations are remarkably different; if we try to calculate the local c within the 'micelle phase' we find a discrepancy of about two orders of magnitude referring to dodecane. Our most striking results [3], can be seen from Figs. 5 and 6. Within the concentration range of Fig. 2 the shape of the excimer time dependence does not change at all; otherwise it can exactly be described by the difference of two exponential functions. This behaviour is such as if a certain 'effective concentration' which is quite independent of the real concentration of pyrene (at constant detergent concentration) would determine the excimer kinetics within the micelles. The time dependence of the monomer fluorescence is shown in Fig. 6. If we neglect for a moment the small intensity components which are superimposed at the beginning, we measure at all concentrations the same slowly decaying exponential function with a time constant corresponding to a fluorescence decay time of about 465 nsec; this can be measured in organic solvents too, but at concentration $c \rightarrow 0$, where no excimer formation can take place. One cannot detect this slow time constant in the excimer function Fig. 5 (cf. Fig. 1), but the small superimposed components in Fig. 6 do contain the time constant λ_1 of Fig. 5; it is only the intensity and not the shape of the superimposed components which is with concentration. We conclude: The greatest part of monomer fluorescence is variable emitted from those micelles which are occupied by one single pyrene molecule. Excimer fluorescence comes from micelles occupied by at least two pyrene molecules. Moreover, micelles containing more than two pyrene molecules must be very seldom

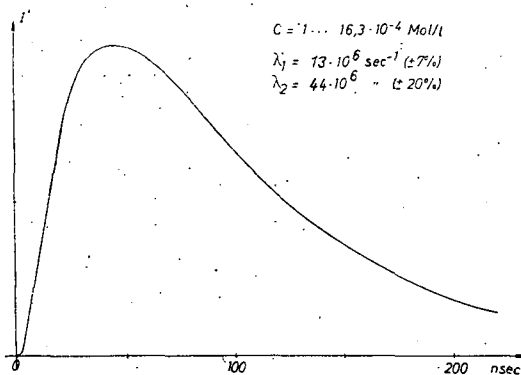


Fig. 5. Time dependence of excimer fluorescence at various pyrene concentrations, $c_D = 0.1 \text{ mol/l}$

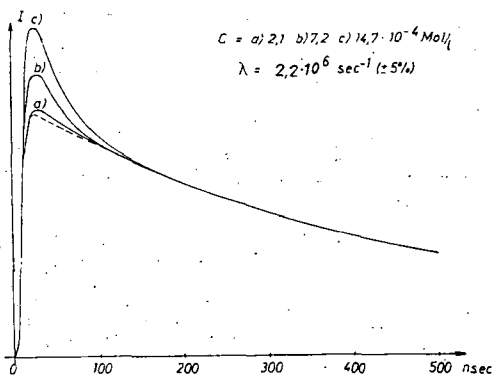


Fig. 6. Time dependence of monomer fluorescence intensity at various pyrene concentrations, $c_D = 0.1 \text{ mol/l}$

in our system. The latter statement results from the fact that not more than two time constants can be detected in Fig. 5. Suppose there were triply occupied and twice occupied micelles in comparable amounts, then the effective concentration within the former would be twice that of the latter (we have to look at the number of reaction partners of the excited monomer), giving another pair of different time constants; the measured excimer time function would be a superposition of two functions of the type shown in Fig. 5.⁴ — Excimer formation within our twice occupied micelles is fast, but not fast enough to totally prevent competing monomer fluorescence. If the excimers were preformed in the ground state as dimers or oligomers then the excimer intensity in Fig. 5 would rise almost as fast as the exciting flash and there would be no competing monomer emission. — How to explain the concentration dependence which we have seen in Fig. 4? It is caused by variation with concentration of the amounts of micelles containing 0, 1 or 2 pyrene molecules. In ordinary homogenous solutions excimer formation is a question of kinetics, but in our system it is primarily a question of distribution. We shall give a convenient statistical model below. But without making use of special statistics we may state from an evaluation of the decay functions, that the three monomolecular rate constants of the reaction scheme have approximately the same values as in organic solvents $n=2$, $n'=13$ and $n_d=7$ times 10^6 sec^{-1} each at room temperature [4]. Together with these we get the bimolecular rate constant of excimer formation $n_r=33 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$, but we have to explain what this constant value does mean. In organic solvents n_r describes the concentration dependence of excimer formation $n_r=n_a \cdot c$ with the aid of the rate constant of a diffusion-controlled reaction $n_d \approx 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$, which is inversely proportional to the solvent viscosity. If we formally calculate the concentration within the twice occupied micelles using the volume of a micelle and n_a , then n_r should be at least ten times greater than that measured. It is hardly justified to suppose a very high viscosity within the micelles, because there are experiments indicating that this is not the case. We tend to believe that the formal concentration — that is the number of particles per volume — is not directly suitable to describe reaction rates or even rates of encounters if we have to do with a few particles enclosed in a small volume. — For elucidating the connexion of n_r and micelle volume or whatever may play a role, we started with varying the temperature. But at the present state of knowledge this procedure causes more problems than it solves, because not only various characteristic parameters of the micelles but also all four rate constants of the reaction scheme depend on temperature. — Fig. 7 demonstrates a possibility of influencing micellar systems at constant temperature, where most of the rate constants remain unchanged. Even at constant concentration of pyrene and detergent we get a new type of 'fluorescence change', looking very similar to well-known figures, but dependent on salt concentration or ionic strength, respectively, of the aqueous solvent. There is an isoemissive point indicating that no additional deactivation

⁴ There is one special type of distribution which, in principle, could account for only two time constants even though all occupation numbers were realized, namely the Poisson distribution. But if this distribution were valid the time constants would depend on the respective average occupation number or pyrene concentration; we could then use the concept of local concentration. Any other distribution law admitting many different occupation numbers would demand concentration dependent time constants.

process is included. Whether the salt destroys only part of the micelles or whether it influences the intramicellar kinetics can be decided from Fig. 8. Clearly the shape of the excimer time function does change, indicating slower excimer formation at higher salt concentrations. This is not contradictory to the result of Fig. 7, where excimer intensity increases with salt concentration. The decisive answer is given by Fig. 9. Let us keep in mind that the intensity of monomer fluorescence from twice occupied micelles is proportional to the area under the fast decaying component, and the intensity from the singly occupied ones is proportional to the area under the slow decaying component (dashed lines). At higher ionic strengths we get less of the latter and more of the former. Evidently the association number g , and by

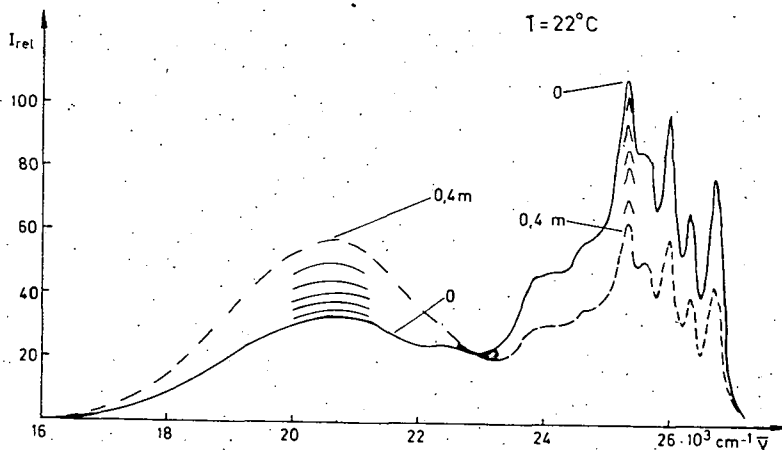


Fig. 7. Fluorescence spectra of pyrene $6.6 \cdot 10^{-4}$ mol/l and $c_D = 0.1$ mol/l depending on concentration of Na_2SO_4 0...0.4 mol/l.

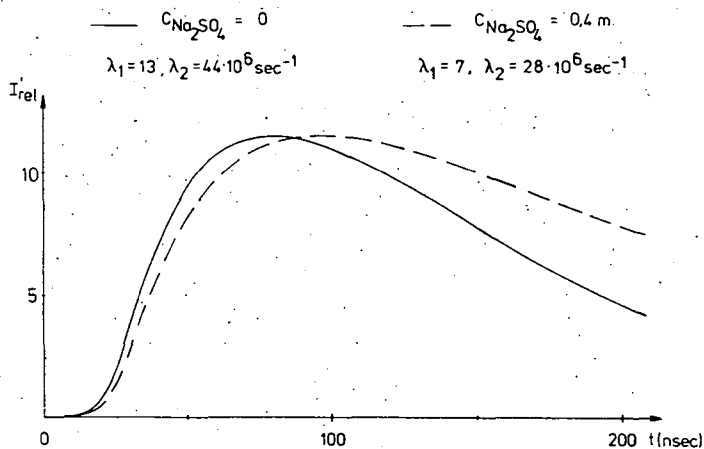


Fig. 8. Time dependence of excimer fluorescence. Concentration of pyrene and detergent cf. Fig. 7

this the size of the micelles increases at the expense of their quantity. Though monomer emission from the twice occupied micelles is favoured when the size increases (because the diffusion path of excimer formation becomes longer), this influence is overcompensated by the decreasing amount of singly occupied micelles. Equality of the time constants of superimposed monomer fluorescence with those of the excimer fluorescence is found as before in Figs. 5 and 6, but now the time constants depend on salt concentration, excepted only the slow time constant of the singly

$$T = 22^\circ\text{C}$$

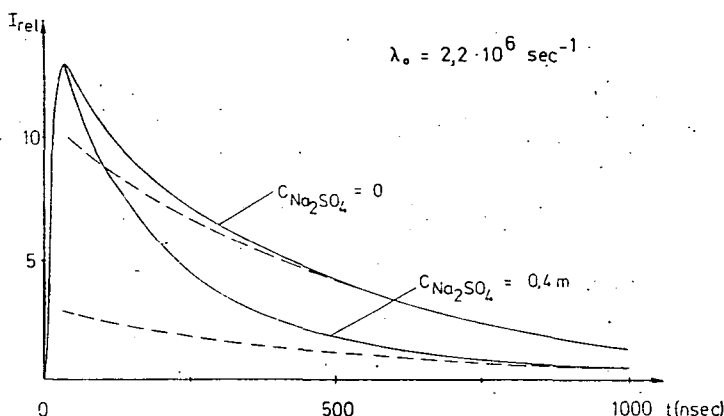


Fig. 9. Time dependence of monomer fluorescence. Concentration of pyrene and detergent *cf.* Fig. 7

occupied micelles. Still there is no indication of more than twice occupied micelles up to the pyrene concentration of Figs. 7—9. The evaluation of the time constants shows that only n_r is reduced up to a factor of almost four by the salt influence, but the three other rate constants remain unchanged. We could give a figure showing the dependence of n_r on the ionic strength now, but because n_r depends on the latter only indirectly, we may delay it.

So far we have been discussing quantitatively only the kinetic aspects and dealing qualitatively with the influence of distribution. However, the concentration dependences of Fig. 4 (pyrene) and Fig. 7 (salt) deserve a statistic explanation. The physical concept of a limited occupation number and no forces between the particles (unexcited pyrene molecules) is compatible with the following simple Bose statistics.

$$K = \frac{Z!}{\prod_{i=0}^j z_i!}; \quad Z = \sum_{i=0}^j z_i = \text{const}; \quad N = \sum_{i=0}^j i \cdot z_i = \text{const}.$$

Let the maximum possible occupation number be j and the number of micelles occupied by i particles be z_i . It results from maximizing K under the conditions of

constant number of micelles Z and particles N that the parameter x

$$x = \frac{z_{i+1}}{z_i} = \text{const.}$$

can be calculated from the average quotient of occupation $\frac{N}{Z}$.

$$\sum_{i=0}^j x^i \left(\frac{N}{Z} - i \right) = 0. \quad (3)$$

In our case $j=2$ in Eq. (3) is simply quadratic. We may express $\frac{N}{Z} = \frac{c \cdot g}{c_D}$ by the number of detergent molecules per micelle g , the concentration of pyrene c and of detergent c_D . The only adjustable parameter g has to be determined from experimental data. This can be done because x appears in some equations concerning fluorescence intensity, e.g. the monomer/excimer intensity quotient

$$\frac{I}{I'} = \frac{\eta_1}{2x \cdot \eta'_2} + \frac{\eta_2}{\eta'_2}. \quad (4)$$

(Experimental values I/I' follow from Fig. 4). Another convenient equation exists for the monomer fluorescence intensity quotient of twice/singly occupied micelles

$$\frac{I_2}{I_1} = 2x \frac{\eta_2}{\eta_1}. \quad (5)$$

(Experimental values concerning the dependence on pyrene concentration follow from Fig. 6; those depending on salt concentration in addition we get from measurements of the type of Fig. 9.) The various fluorescence quantum efficiencies η appearing in Eqs. (4) and (5) can be derived⁵ from measured micellar rate constants and the limiting quantum efficiencies η_0 and η_∞ which can be shown to be the same as in organic solvents. The factors 2 appear in eqs. (5) and (4) because a twice occupied micelle absorbs twice the exciting light intensity of a singly occupied one. — At salt concentration equal to zero and room temperature the corresponding experimental dependences fit well to Eqs. (4) and (5) if we postulate $g=55\ldots 60$; in the literature we find $g=40\ldots 80$.

This most simple version of a new method for determining g is applicable in those cases of micelles, where the excimer time dependence is given by the difference of two exponential functions the two time constants of which do not depend on pyrene concentration. If the maximum occupation number is $j=3$ we must generalize Eqs. (4) and (5); the criterion of concentration-independent time constants is still preserved, but the shape even of the excimer time function will then change with concentration in an analogous manner as does the monomer time function already in the case $j=2$ (and there will be two superimposed components on the

⁵ In particular:

$\eta_1 = \eta_0$ (single occupation, monomer fluorescence)
 η_2 (twofold occupation, monomer fluorescence)
 η'_2 (twofold occupation, excimer fluorescence).

We get them all by replacing $n_a \cdot c$ in the Stern—Volmer etc. equations by the appropriate n_i .

monomer time function instead of only one). If $j > 3$ it will be increasingly difficult to ascertain the many time constants contained in the experimental curves.

Eqs. (4) and (5) are utilized to investigate the salt influence too. We measure I/I' and I_2/I_1 dependent on pyrene concentration to get g at various salt concentrations. It can be seen from Fig. 10 that the number of detergent molecules per micelle

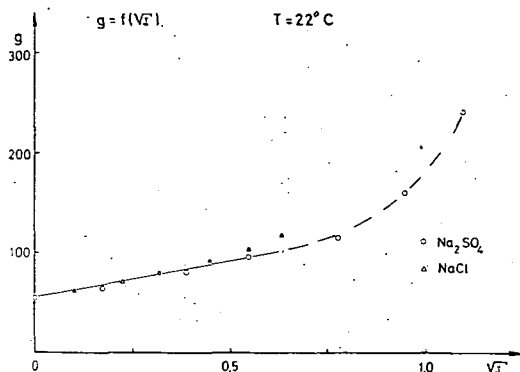


Fig. 10. Number of detergent molecules per micelle, g , depending on ionic strength

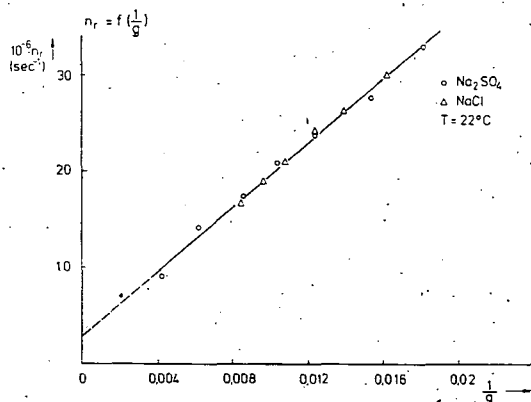


Fig. 11. Rate constant n_r of excimer formation as a function of $1/g$.

g depends strongly on ionic strength, the type of salt being of no influence⁶. The dependence of the excimer formation rate n_r on g is given in Fig. 11. g is a proportional measure of the micelle volume (at least it should be). From this $1/g$ should be proportional to the efficient concentration in the twice occupied micelles. The question whether the linear, nearly proportional dependence in Fig. 11 holds good in general, deserves further investigations. If we take it as it is, then the concept of an efficient concentration, given by the true (and not the average) number of reaction partner molecules, describes the reaction rate n_r . However, the calculation of the intramicellar concentration with the aid of g , the dodecane density and n_a still gives n_r too large by a factor of ten. — According to Fig. 11 the micelle volume is proportional to g . There are other reasons to assume that the micelle surface is proportional to g too. From both it would result that the micelles cannot be spherical (if need be they should be hollow spheres; a non-spheric shape seems however to be more likely). Perhaps one could use intramicellar radiationless energy migration to decide this question.

On the basis of our knowledge we hope to understand the temperature dependences not only of intramicellar excimer kinetics but also those of g , etc. Our final aim is to know the behaviour of very few molecules which are enclosed in isolated loci. This could be helpful in many fields of research.

We thank to the Hungarian Academy of Sciences for the invitation to give this lecture at the Conference on Luminescence at Szeged.

⁶ Provided that no quenching ions are involved.

References

- [1] Förster, Th., B. Selinger: *Z. Naturforsch.* **19a**, 38 (1964).
- [2] Förster, Th.: *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969).
- [3] Hauser, M., U. Klein: *Z. physik. Chem. Neue Folge* **78**, 32 (1972).
- [4] Hauser, M., G. Heidt: *Z. physik. Chem. Neue Folge* **69**, 201 (1970).

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ЭКСИМЕРНАЯ КИНЕТИКА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ
ДЕТЕРГЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

М. Хаузер и В. Клейн

Кинетика эксимера и флуоресценция пирена в мицеллярном растворе вода-детергент представляют собой интермицеллярные явления. Если среднее число населенности пирена не очень мало, концентрационные зависимости подобны нормальным растворам в органических растворителях. В системе пирен (Na- додекилсульфат) — вода, где число населенности около одной молекулы в одной мицелле, флуоресценция мономера происходит от однократной населенности мицелл, флуоресценция эксимера — от двухкратной населенности мицелл. Интрамицеллярная эксимера — от двухкратной населенности мицелл. Интрамицеллярная эксимерная кинетика дважды населенных мицелл не зависит от концентрации пирена, от которой зависит только распределение молекул пирена в мицеллах. Число молекул детергента g в мицеллах определяется путём измерения интенсивности флуоресценции на основе статистической обработки. Значение g сильно увеличивается с увеличением силы ионов J водного раствора под действием количества мицелл, вследствие чего наблюдается новый тип изменения флуоресценции мономера — эксимера. Скорость константы образования интрамицеллярных эксимеров n_+ , которая не зависит от концентрации пирена, изменяется со значением g . Зависимости $g(J)$ и $n_+(g)$ были измерены.

ЭНЕРГЕТИКА И СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛ ПИГМЕНТОВ В РАСТВОРАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Г. П. ГУРИНОВИЧ

Институт физики АН БССР г. Минск

В работе исследуется энергетика молекул порфиринов с разными ионами металлов в растворах и при взаимодействии пигмент-пигмента, далее исследуется миграция энергии гомогенной и гетерогенной ассоциации пигментных молекул. Полученные результаты показывают, что в комплексах порфиринов с ионами металлов в процессе дезактивации энергии возбуждения, существенную роль играют те d — электронные уровни, которые отличаются от свободных комплексов и ранее исследованных металло-порфиринов. Оказалось, что возникает агрегация различных смешанных пигментов и наблюдается в этих агрегатах миграция энергии с коротковолнового компонента на длинноволновый компонент; кроме того миграция энергии возникает и тогда, когда уровни энергии взаимодействующих молекул весьма различны. Наблюдается миграция энергии в агрегатах с нефлуоресцирующими на флуоресцирующие пигменты.

Среди многообразия вопросов, входящих в круг научных интересов лаборатории фотохимии Института физики Академии Наук Белоруссии проблемы спектроскопии и фотохимии пигментов занимают главенствующее положение. Это обусловлено прежде всего фундаментальностью и важностью познания важнейшего процесса живой природы — процесса фотосинтеза. Познание его, очевидно, не может быть полным без знания основных свойств пигментов, ответственных за поглощение света, их физико-химического состояния и механизма первичных элементарных процессов, следующих за поглощением световой энергии.

В настоящем докладе подвергнуты обсуждению следующие вопросы:

а) Энергетика молекул порфиринов в растворах и в условиях существенных пигмент-пигментных взаимодействий, роль центрального атома металла в формировании основных энергетических свойств молекул пигмента; причина отсутствия флуоресцентной способности у ряда пигментов.

б) Состояние пигмента в гомогенных и гетерогенных средах, миграция энергии, гомогенная и гетерогенная ассоциация молекул, роль ассоциации в миграционных явлениях. Особое внимание уделено обнаруженному переносу энергии в гетерогенных системах с нелюминесцирующих молекул-доноров энергии, а также миграции энергии в слабых смешанных ассоциатах пигментов.

Эти вопросы получили в последнее время существенное развитие и представляют, по нашему мнению, интерес не только для специалистов в области фотобиологии, но и представителей спектроскопической и люминесцентной науки.

1. Энергетика молекул порфиринов в растворах

Детальный механизм элементарных фотопроцессов в молекулах не может быть познан без знания количественных соотношений между вероятностями внутри и межмолекулярных переходов. Это в равной степени относится как к спектрально-люминесцентным свойствам молекул, так и фотохимическим. В последние годы найдено несколько способов нахождения этих вероятностей. Не останавливаясь на методиках эксперимента, резюмируем основные сведения. Все тетрапиррольные пигменты с этой точки зрения целесообразно разбить на следующие группы: а) собственно порфирины и хлорины; металлопорфирины, обладающие флуоресцентной способностью; б) металлопорфирины с ионами металлов в центре молекулы не флуоресцирующие и в) металлопорфирины с ионами металла с незаполненными — d — оболочками.

а) Собственно порфирины, хлорины и ряд их металлокомплексов обычно хорошо флуоресцируют и обладают, как правило, слабой фосфоресценцией. Основные данные по вероятностям переходов, рассчитанные по формулам:

$$f = \frac{B}{\tau}; \quad r = \frac{\gamma}{\tau}; \quad d = \frac{1}{\tau} - f - r$$

где B и τ — квантовый выход и длительность флуоресценции, γ — квантовый выход интерконверсии, f , r и d — вероятности флуоресценции, интерконверсии и безызлучательной дезактивации синглетного возбужденного состояния, приведены в таблице 1. Эти данные обсуждались ранее [1—6] и здесь подробно не рассматриваются.

б) Комплексы порфиринов с ионами металлов, необладающие флуоресцентной способностью представляют специальный интерес. Экспериментальное исследование этих комплексов существенно затруднено следующими обстоятельствами. В обсуждаемых комплексах отсутствует флуоресценция. За немногочисленными исключениями, отсутствует и заметная фосфоресценция. В данной ситуации, данные по триплет-триплетному ($T-T$) поглощению приобретают особую ценность, но все попытки зарегистрировать это поглощение с помощью импульсного фотоллиза с временным разрешением 10^{-4} — 10^{-5} сек были безуспешными. Предполагая, что это объясняется коротким временем жизни молекул в триплетном состоянии в силу «возмущающего»

Таблица № I

Пигмент	Растворитель	B_1	$\tau \cdot 10^9$ сек	γ	$f \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$	$r \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$	d сек $^{-1}$
Мезопорфирин	Толуол	0,12	19	0,8	6,3	41	$<10^6$
ТФП	Толуол	0,13	13,6	0,82	9,5	60	$<10^6$
ТАП	Толуол	0,16	6,4	0,84	25	131	$<10^6$
Mg-мезопорфирин	Толуол	0,20	10	0,62	18	56	$<10^6$
Zn-мезопорфирин	Толуол	0,05	2	0,86	25	480	$<10^6$
Хлорофилл "а"	Эфир	0,35	6,1	0,6	58	98	$<10^6$
Хлорофилл "б"	Эфир	0,12	3,9	0,8	31	200	$<10^6$
Феофитин	Эфир	0,25	7,3	0,81	34	110	$<10^6$

действия центрального иона металла, нами был применен метод лазерного фотолиза со значительно улучшенным временным разрешением [7]. В результате в медном комплексе порфирина удалось зарегистрировать поглощение с метастабильного фосфоресцентного состояния. В дальнейшем было показано [6, 8], что в медном комплексе безызлучательная дезактивация низшего возбужденного синглетного состояния осуществляется интеркомбинационным переходом и квантовый выход интеркомбинационной конверсии (перехода в метастабильное фосфоресцентное состояние) близок к 1. В общем случае, вопрос о природе (мультиплетности) электронных состояний в металлопорфиринах значительно сложнее. В частности, как полагают авторы [9] у комплексов порфиринов с металлами, содержащими один неспаренный d -электрон, например, Cu(II) и Co(II) , в результате взаимодействия этого электрона с порфириновой молекулой в синглетном либо триплетном состоянии, возникают соответственно дублетные и квартетные состояния. В ряде высокоспиновых комплексов могут реализовываться и другие сложные случаи. Поэтому, следует подчеркнуть, что мы не будем в каждом конкретном случае обсуждать мультиплетность электронных метастабильных состояний, а по аналогии с большинством порфиринов и их комплексов с ионами, с заполненными либо содержащими четное число спаренных d -электронов, будем называть такие состояния метастабильными.

Для комплексов Cu -мезо и Pd -мезо было зарегистрировано просветление синглет-синглетных полос Q и B (полоса Core), вызванное обеднением основного состояния, а также поглощение с метастабильного уровня в спектральной области между этими полосами. Полученные после соответствующей фотометрической обработки спектрограмм спектры приведены на рис. 1. Продвижение в красную область спектра было ограничено главным образом очень слабым поглощением, а также чувствительностью пленки. Обращает на себя внимание тот факт, что спектр поглощения с метастабильного уровня и в этом случае типичен для всех металлопорфиринов. Этот существенный факт свидетельствует о том, что за поглощение ответственна π -электронная система молекул, а центральный атом металла является возмущающим фак-

тором. Мультиплетность молекулы в целом так же играет лишь второстепенную роль. Следует отметить диффузионный характер спектров с неявно выраженным максимумом, истинное положение которого маскируется сильным перекрытием с синглет-синглетной полосой Core . Аналогичный вид имеют спектры поглощения с метастабильного состояния и для других исследованных порфиринов, что до сих пор не имеет теоретического объяснения. Времена жизни τ_T молекул Cu -мезо и Pd -мезопорфирина в метастабильном состоянии составлял в необескислороженных растворах, соответственно 150 ± 50 нсек и 250 ± 50 нсек. Удаление кислорода не влияло в пределах экспериментальной точнос-

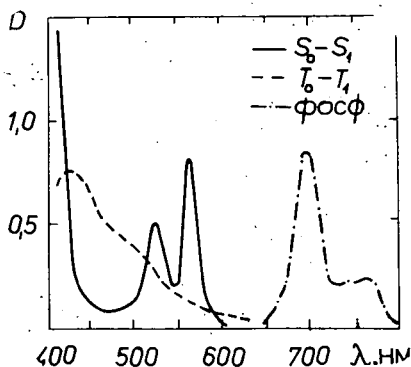


Рис. 1. Спектры фосфоресценции и S_0-S_1 и T_0-T_1 поглощения Cu -мезопорфирина.

ти на τ_T в случае медного комплекса порфирина. Для Pd-мезо $\tau_T = 80-90$ нсек в необескислороженных растворах.

в) Совершенно иная картина наблюдается при изучении комплексов с ионами Co (III), Ni (II), Ag (II). Для этих соединений не было зарегистрировано поглощение с метастабильного уровня, в то же время наблюдалось просветление всего S_0-S_n спектра, даже в сине-зеленой области спектра, где синглет-синглетное поглощение слабо и обычно располагается поглощение с метастабильного уровня порфиринов. Такое поведение невозможно объяснить резким смещением уровней либо «катастрофическим» падением силы осциллятора соответствующих полос, т.к. влияние центрального иона на π -электронную систему порфиринового макроцикла не очень велико. Во всяком случае S_0-S_n спектры металлокомплексов порфиринов отличаются лишь небольшими смещениями спектральных полос и изменением интенсивностей (главным образом $Q(0,1)$ [1]). Длительность просветления не удалось измерить. Это указывает на то, что длительность этого процесса короче 80—90 нсек и представляет, по-видимому, величину порядка длительности моноимпульса ($\sim 5 \cdot 10^{-8}$ сек).

Все обсуждаемые комплексы с 5 различными металлами объединяет один общий экспериментальный факт — отсутствие флуоресценции, что непосредственно указывает на наличие эффективной безызлучательной дезактивации энергии низшего синглетного состояния S_1 . В случае Cu и Pd — комплексов безызлучательная дезактивация S_1 -состояния осуществляется интеркомбинационной конверсией в фосфоресцентное состояние. В пользу такого канала дезактивации говорят высокие квантовые выходы интерконверсии [8] и фосфоресценции [10—11]. Необходимо подчеркнуть, что физическая причина возмущения интеркомбинационного безызлучательного перехода различна, т. к. центральные ионы Cu (II) и Pd (II) существенно различаются своими магнитными свойствами, внешней незаполненной оболочкой и атомными номерами. Ион меди ($Z=29$) содержит незаполненную d -оболочку (электронная конфигурация d^9) и образует парамагнитный комплекс (один d -электрон неспарен). Ион палладия ($Z=46$) содержит также незаполненную d -оболочку (d^8) со спаренными электронами и образует диамагнитный комплекс. Нам представляется, что в случае Cu-мезопорфирина за резкое увеличение интеркомбинационной конверсии, ответственен именно неспаренный d -электрон, т.к. только эффект «внутреннего тяжелого атома» не может объяснить полное отсутствие флуоресценции в этом соединении, в то время, как например, Zn -комплексы порфиринов обладают ($Z=30$) значительной флуоресценцией [1]. Для медных комплексов, по-видимому, существенно взаимодействие неспаренного d -электрона с молекулой лиганда в синглетном и метастабильном состоянии, приводящей к образованию дублетных состояний для переходов между которыми нет спинового запрета, что резко увеличивает вероятность интеркомбинационной конверсии. Возможно, такое возмущение вызвано неоднородным магнитным полем. Отсутствие данных по $T-T$ поглощению для других парамагнитных комплексов (например для Ag-мезо) не позволяет сделать более определенное заключение.

В случае Pd-комплекса к резкому увеличению вероятности безызлучательной конверсии приводит взаимодействие d -электронов с π -электронами кольца ($d-\pi$ связь), т. к. в этом случае эффект «внутреннего тяжелого атома»

не может объяснить отсутствие флуоресценции у Pd-комплекса и наличие таковой у комплекса с Cd ($Z=48$).

Для комплексов с парамагнитным ионом Ag (электронная конфигурация d^9 , $Z=47$) и диамагнитными ионами Ni (d^8 , $Z=28$), Co (d^6 , $Z=27$) помимо отсутствия поглощения с метастабильного уровня, характерно также отсутствие фосфоресценции. Очевидно, что ни эффект «тяжелого атома», ни магнитные свойства, ни электронная конфигурация не могут объяснить этого факта. Действительно, достаточно сравнить следующие пары комплексов: диамагнитные Ni (d^8) и Pd (d^8), парамагнитные Cu (d^9) и Ag (d^9) а также близкие по значению Z комплексы с Cu, Co, Ni, Z_n . Отсутствие фосфоресценции и поглощения с метастабильного уровня при регистрируемом просветлении синглет-синглетных полос, прямо указывает, что в комплексах с ионами кобальта, никеля и серебра безызлучательная дезактивация энергии S_1 , а также метастабильного состояния осуществляется путем отличным, чем в свободных основаниях порфиринов и ряде других обсуждавшихся ранее комплексах.

Нам представляется, что в указанных соединениях возможны следующие дезактивационные пути: либо происходит безызлучательная внутримолекулярная миграция энергии на низколежащие d -уровни энергии ионов, либо на уровни внутримолекулярного переноса заряда от центрального иона к лиганду ($d-\pi$ уровни) также с дальнейшим переносом энергии на d -уровни.

Дальнейшая дезактивация, независимо от того, какой из двух путей реализован, по-видимому осуществляется безызлучательным путем, т. к. d -электроны слабо экранированы и кроме того d -уровни расположены низко (10000—15000 см^{-1}). Во всяком случае до сих пор в указанных комплексах не обнаружено свечение в инфракрасной области. Не исключено, что поиск этого свечения надо распространить в более далекую область спектра. Дальнейшее исследование затруднено тем обстоятельством, что в настоящее время отсутствует общая теория влияния поля лигандов-порфиринов, а также экспериментальные по обнаружению $d-d$ и $d-\pi$ полос поглощения, что является, по-видимому, результатом перекрытия с $\pi-\pi^*$ полосами лиганда, что затрудняет определение расположения таких состояний по отношению к π -состоянию. Имеются лишь отдельные разрозненные данные по обнаружению слабых полос, приписываемых $d-d$ поглощению в спектральной области, примыкающей с красной стороны спектра к $\pi-\pi^*$ полосе M_n -комплекса [12], а также для некоторых пиррольных красителей как дипиррометаны [13] и корины [14]. Только в том случае, если удастся обнаружить взаимосогласование спектров поглощения и испускания можно будет окончательно установить какой механизм дезактивации действует в обсуждаемых комплексах. Может оказаться, что к дополнительным эффектам приводят различие в геометрии молекул, электроотрицательность и т. д.

Несмотря на указанные трудности, можно считать, что в комплексах порфиринов с ионами металлов, существенную роль в дезактивации электронной энергии возбуждения, играют уровни, связанные с d -электронами, в отличие от свободных комплексов и ранее обсуждавшихся металлопорфиринов.

2. Концентрационные эффекты и энергетика молекул

По современным представлениям во многих биологических объектах использующих световую энергию для своей жизнедеятельности, акцепторами энергии являются не сами фотохимические активные молекулы, а сложные образования, состоящие из многих поглощающих молекул, улавливающих свет и эффективно передающих ее в реакционные центры [15—16]. Нормальное функционирование такого рода «антенных» поглощающих образований возможно в том случае, когда энергетические уровни молекул реакционных центров расположены ниже уровней «антенных» молекул. Действительно, в фотосинтезирующих зеленых растениях удается установить несколько типов образований с различным расположением энергетических уровней [17]. Предполагается, что многие из этих образований являются агрегированными формами пигментов. Очевидно, использование широкого спектрального интервала солнечного спектра может быть осуществлено лишь в случае ассоциации молекул с отличающимися оптическими свойствами, каковыми в случае фотосинтезирующих объектов являются бактериохлорофилл, хлорофилл «а», хлорофилл «б», протохлорофилл, каротиноиды и другие. При этом необходимо предположить более эффективную смешанную агрегацию, чем самоагрегация. Изучение смешанной ассоциации пигментов представляет, таким образом, наряду с большим самостоятельным физическим интересом и несомненную ценность для познания жизнедеятельности живых организмов. Очевидно, ассоциация может привести к изменению внутримолекулярных характеристик молекул, что существенно для выяснения механизма переноса энергии.

Прежде всего, количественное исследование концентрационных эффектов в изотропных растворах хлорофилла и его аналогов, проведенное в лаборатории, позволило сделать вывод о том, что миграция энергии электронного возбуждения в таких системах вплоть до $C = 1 \cdot 10^{-1}$ м/л обусловлена индуктивно-резонансными взаимодействиями между молекулами [18—21].

В живых растительных объектах, однако, широко распространена миграция энергии в гетерогенных условиях, когда средняя концентрация взаимодействующих молекул мала, а локальная высока. Количественное исследование особенностей миграции фотовозбуждения в таких условиях было проведено в гетерогенных мицеллярных комплексах поверхностно-активных веществ, содержащих молекулы хлорофилла и его производных [22—24]. Измерение спектрально-люминесцентных характеристик хлорофиллов «а» и «б» и феофитина «а» в мицеллах детергентов в широкой области концентраций показывает, что падение степени поляризации люминесценции в таких системах обусловлено гомогенным типом миграции между мономерными молекулами пигментов. Падение квантового выхода свечения и электронные спектры свидетельствуют о развитии миграции энергии от мономеров на образующиеся агрегированные формы пигментов. Систематическое изучение таких систем позволило установить, что несмотря на гетерогенный характер мицеллярных растворов, обусловленный локальным распределением молекул, миграция энергии в таких условиях хорошо описывается теорией индуктивного резонанса, развитой для изотропных гомогенных систем.

Перенос поглощенной энергии может происходить как по синглетным, так и по триплетным уровням взаимодействующих молекул. Более того, близ-

кое расположение взаимодействующих центров может привести к ряду особенностей миграции энергии, не имеющих места в изотропных растворах.

Перенос энергии возбуждения с участием триплетных состояний ($T \rightarrow T$ перенос) в этих условиях может осуществляться с большой эффективностью, поскольку концентрация хлорофилла в гранах листьев составляет $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ м/л [20, 25].

Наиболее простой путь в выяснении механизма миграции — постановка экспериментов по обнаружению молекул хлорофилла в триплетном состоянии и $T \rightarrow T$ переноса энергии электронного возбуждения в растворах пигментов при концентрациях, реализующихся *in vivo*. Первоначальные исследования такого рода были выполнены в работах Портера с сотрудниками [26, 27], в которых обнаружено быстрое убывание $T \rightarrow T$ поглощения хлорофилла «а» и его ближайших аналогов в жесткой лецитиновой матрице с ростом концентрации пигментов. В последнее время нами были проведены такие эксперименты в вязких растворах хлорофилла «а» в касторовом масле при изменении концентрации пигмента в широких пределах вплоть до $1 \cdot 10^{-1}$ м/л [28]. Изучение концентрационной зависимости относительных квантовых выходов люминесценции и образования триплетных состояний хлорофилла «а» свидетельствуют о том, что перенос энергии в центры тушения возбуждения конкурирует с флуоресценцией и интеркомбинационным переходом в триплетное состояние, что приводит к одинаковой зависимости выхода свечения и образования триплетов от концентрации пигмента (рис. 2А). Эти данные позволяют сделать заключение о том, что миграция энергии осуществляется без заметного изменения внутримолекулярных характеристик взаимодействующих молекул. Вместе с тем время жизни триплетного состояния хлорофилла уменьшается с ростом концентрации (рис. 2В). Дальнейшие исследования показали, что наблюдаемый эффект сокращения τ_T зависит от температуры. При повышении температуры до 100°C начало падения τ_T сдвигается в область более высоких концентраций, а в растворах, замороженных до -196°C , время жизни триплетного состояния вообще остается неизменным при всех исследованных концентрациях. Как показывают произведенные оценки, температурная зависимость τ_T связана с диффузионной дезактивацией триплетновозбужденных молекул хлорофилла. Таким образом, постоянство τ_T при и низкой температуре указывает на то, что в концентрированных растворах хлорофилла ($C \sim 0.1$ м/к) перенос энергии по триплетным уровням малоэффективен, либо не происходит вообще.

Более неопределенен этот вывод в применении к биологическим объектам, поскольку неясно, сохраняются ли вероятности внутримолекулярных переходов в молекулах хлорофилла *in vivo* по сравнению с молекулярным раствором. Сходная ситуация возникает при рассмотрении работы реакционных центров. В данном случае остается неясным, какое из состояний реакционного центра — триплетное или синглетное — активно в первичном фотохимическом процессе. Проблему фактически можно сформулировать по-иному, а именно: может ли состояние агрегации хлорофилла и ближайшее окружение молекулы резко изменить внутримолекулярные вероятности переходов? В такой форме задача может быть в значительной степени выяснена путем изучения энергетики хлорофилла и его аналогов, а также ассоциатов пигментов в растворах.

Обратимся к результатам экспериментального исследования молекуляр-

ных растворов хлорофилла и порфиринов. Как было показано выше, для молекул свободных порфиринов и комплексов с ионами металлов деградация электронной энергии возбуждения осуществляется, главным образом, через триплетное состояние пигмента. При этом для комплексов порфиринов с ионами переходных металлов, наблюдается увеличение интеркомбинационной конверсии, обусловленное наличием неспаренных электронов в системе. Так, например, у свободных порфиринов вероятность интерконверсии составляет 10^7 — 10^8 сек $^{-1}$, тогда как для комплексов с медью эта вероятность, согласно оценке авторов работы [29], составляет 10^{13} сек $^{-1}$.

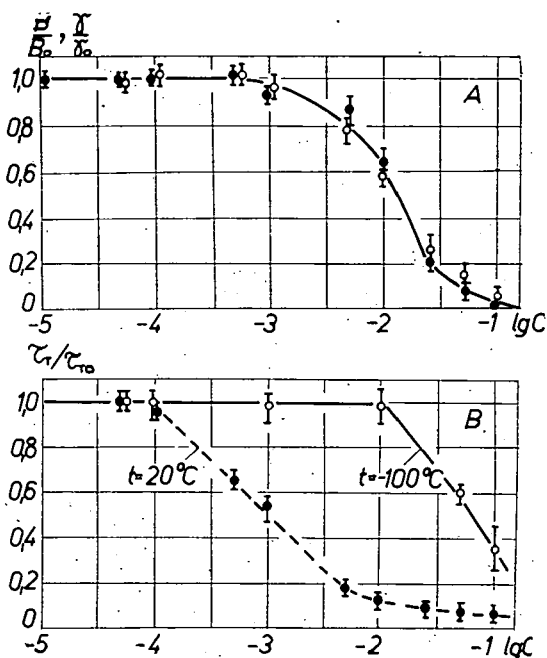


Рис. 2. Относительный квантовый выход люминесценции и образования триплетов (А) и относительное время жизни триплетных состояний (В) хлорофилла «а» с ростом концентрации в касторовом масле.

А: \bullet — концентрационное тушение синглетов;
 \circ — концентрационное тушение триплетов;
 В: — — — $t = 20^\circ\text{C}$; — — — $t = -100^\circ\text{C}$.

Возможно ли такое значительное увеличение вероятности интеркомбинационной конверсии и, соответственно, уменьшение квантового выхода люминесценции, например, в молекулах хлорофилла, входящих в состав реакционного центра или принадлежащих фотосистеме I зеленых растений? По современным представлениям, хлорофилл реакционного центра находится в комплексе с цитохромом и связан электронно-транспортной цепью с ферредоксином. Цитохром представляет собой белок, содержащий молекулы Fe-порфирина. Ион Fe в центре молекулы порфирина способствует значительному уве-

личению вероятности интерконверсии в триплетное состояние из-за наличия неспаренных электронов. Кроме того, результаты исследований по фрагментированию хлоропластов растений свидетельствуют о том, что легкие фрагменты богаты железом и медью [30]. Поэтому можно предполагать, что молекулы хлорофилла, находящиеся достаточно близко к ионам Cu и Fe , также характеризуются более высокой вероятностью интерконверсии в триплетное состояние по отношению к изолированным молекулам пигмента.

Другим фактором, способным увеличить скорость интерконверсии, является агрегация молекул в реакционном центре. Подтверждением этому могут служить следующие эксперименты [28, 31]. Хлорофилл «а», растворенный в водно-диоксановых смесях, способен давать две различные агрегированные формы с длинноволновыми максимумами поглощения 686 нм (Хл. 636) и 689 нм (хл. 698). Полуширина и интенсивность полос поглощения у этих агрегированных форм такие же, как и соответствующие характеристики полосы поглощения хлорофилла в эфире и других органических растворителях. Форма с максимумом поглощения 686 нм обладает флуоресценцией с квантовым выходом $B_0 \leq 0.01$. Люминесценция агрегата с максимумом поглощения 698 нм лежит за пределами чувствительности использованной установки и ее квантовый выход может быть оценен как $< 10^{-3}$. Интеграл Кравца для полос поглощения указанных агрегированных форм пигмента почти не отличается от интеграла для полосы поглощения мономерного хлорофилла. Отсюда естественное время жизни агрегатов хлорофилла $\tau_e \approx 15 \cdot 10^{-9}$ сек. Поэтому суммарная вероятность дезактивации возбуждения в агрегате хлорофилла с максимумом поглощения 686 нм будет равна

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_e \cdot B_0} = \frac{1}{15 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}} = 6 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1},$$

а для формы с максимумом поглощения 698 нм она оказывается не менее $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. Эти величины $6 \cdot 10^{11} - 6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ определяют скорости интерконверсии, если предположить, что в агрегированном хлорофилле дезактивация электронной энергии возбуждения идет через триплетное состояние.

Таким образом, в фотосинтетическом аппарате имеются условия, которые допускают возможность сильного возрастания константы скорости интеркомбинационной конверсии, что может обеспечивать эффективный переход молекул в триплетное состояние, несмотря на большую величину константы скорости первичной химической реакции. Это означает, что первичная фотохимическая реакция может осуществляться с участием триплетного состояния реакционного центра. Время жизни триплетов хлорофилла реакционного центра, по видимому, сильно сокращено по сравнению с обычным временем жизни триплетов хлорофилла в растворе ($\tau_{\text{тр}}^{\text{раств}} \sim 10^{-3}$ сек), поскольку выше рассмотренные факторы способствуют и возрастанию вероятности интеркомбинационного перехода из триплетного состояния в основное синглетное. Возможно, все эти причины затрудняют экспериментальное обнаружение триплетов *in vivo* [32]. Аналогичная картина наблюдается в модельных экспериментах. Измерения показали, что длительность жизни агрегированного хлорофилла с максимумом поглощения 686 нм лежит за пределами временного разрешения использованной импульсной установки ($1 - 2 \cdot 10^{-6}$ сек).

Остановимся, наконец, на исследовании смешанной агрегации хлорофилла с другими пигментами. Проведенные нами эксперименты показали, что смешанную агрегацию сравнительно легко удается наблюдать и исследовать в бинарной смеси растворителей [31, 33]. Для установления совместной агрегации были выбраны пигменты с заметно отличающимся расположением нижних возбужденных энергетических уровней. Этому условию удовлетворяют следующие пары пигментов:

Донор	Акцептор
4-Винил-протохлорофилл	Хлорофилл
протохлорофилл	хлорофилл
хлорофилл	бактериохлорофилл
неоксантин	протохлорофилл

Донор и акцептор, взятые раздельно, либо совместно, растворялись в органическом растворителе (диоксан или ацетон). Раствор разбавляли водой так, что соотношение диоксана и воды было равным 1:4, а ацетона и воды 1:49. При малых концентрациях пигмента ($1 \cdot 10^{-6}$ м/л) в первые секунды приготовления водно-диоксанового или водно-ацетонового раствора пигмент сохраняет все свойства мономерных молекул, но с течением времени максимум поглощения

(664 нм), например, хлорофилла «а» в водно-диоксановом растворе, смещается в длинноволновую сторону (до 686 нм).

Следует отметить, что переход от мономерной формы к новой спектральной форме ускоряется при увеличении концентрации исходного пигмента. Так, при $C > 1 \cdot 10^{-5}$ м/л превращение осуществляется практически мгновенно. Полученные результаты находят естественное объяснение с точки зрения агрегации пигмента, управляемой диффузией молекул.

Спектральное подтверждение наличия ассоциации неодинаковых молекул следует из рис. 3. Феофитин, растворенный в водно-ацетоновой смеси, имеет максимум поглощения 695 нм. Хлорофилл «а» в таких же условиях обладает полосой поглощения 673 нм.

В двухкомпонентном растворе с эквимолярным соотношением пигментов феофитин не образует своей агрегированной формы с максимумом 695 нм. Этот факт можно объяснить, тем, что феофитин и хлорофилл образуют смешанный ассоциат, в котором молекулы связаны не таким способом, как в случае самоассоциации феофитина.

В этом же плане интересны эксперименты с использованием Си-феофитина в качестве партнера по агрегации с хлорофиллом. Как известно, Си-феофитин не обладает флуоресценцией, тогда как агрегированный хлорофилл сам по

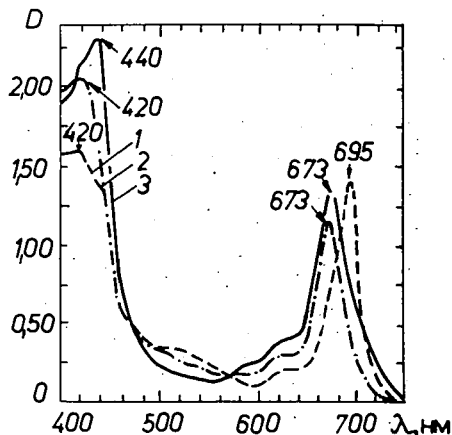


Рис. 3. Спектры поглощения агрегированных феофитина (кр. 1), хлорофилла (кр. 2) и смешанного ассоциата (кр. 3) в водном ацетоне (49:1). $C_{\text{феоф.}} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л; $C_{\text{хл.}} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л; $C_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л (1:1).

себе сравнительно хорошо флуоресцирует. Когда оба компонента находятся в растворе совместно, интенсивность флуоресценции хлорофилла почти в 30 раз меньше, чем интенсивность агрегированного хлорофилла в однокомпонентном растворе при той же концентрации. Если бы тушение флуоресценции носило диффузионный характер, то, как показывает расчет по формуле Штерна-Фольмера, следовало бы ожидать максимальное уменьшение выхода флуоресценции хлорофилла не более, чем на 1—2%. Более высокое расположение нижнего возбужденного энергетического уровня Си-феофитина по сравнению с уровнем хлорофилла не позволяет предположить перенос энергии от Си-феофитина к хлорофиллу. Очевидно, что процесс тушения флуоресценции хлорофилла в данном случае осуществляется иным способом, предполагающим образование комплекса между молекулами Си-феофитина и хлорофилла.

В ряде случаев агрегированные пигменты обладают флуоресценцией. Рассмотрим в качестве примера ассоциацию 4-винилпротохлорофилла и хлорофилла. Сравнение спектров поглощения агрегированных пигментов в двухкомпонентном растворе (рис. 4)

со спектрами агрегированных компонентов в отдельных растворах позволяет обнаружить ряд существенных различий между ними. В двухкомпонентном растворе пигментов максимумы поглощения расположены в более коротковолновой области спектра. Для этого случая весьма характерно наличие максимума при 465 нм. Максимум поглощения 4-винилпротохлорофилла 634 нм имеет меньшую полуширину по сравнению с аналогичным максимумом поглощения 637 нм 4-винилпротохлорофилла в однокомпонентном растворе. Следовательно, раствор эквимолярной смеси 4-винилпротохлорофилла и хлорофилла имеет спектр поглощения, который нельзя получить сложением спектров поглощения пигментов в однокомпонентных растворах. Таким образом, имеются основания предположить смешанную агрегацию хлорофилла и 4-винилпротохлорофилла.

Поскольку агрегированные пигменты обладают заметной флуоресценцией (квантовый выход флуоресценции $\lesssim 1\%$), представляется интересным использовать это явление для доказательства совместной агрегации. На рис. 5 приведены спектры люминесценции в одно- и двухкомпонентных растворах. В растворе, содержащем хлорофилл «а», максимум полосы флуоресценции расположен при 697 нм и форма полосы флуоресценции очень слабо зависит от длины волны возбуждения. Наличие плеча в спектре люминесценции хлорофилла при

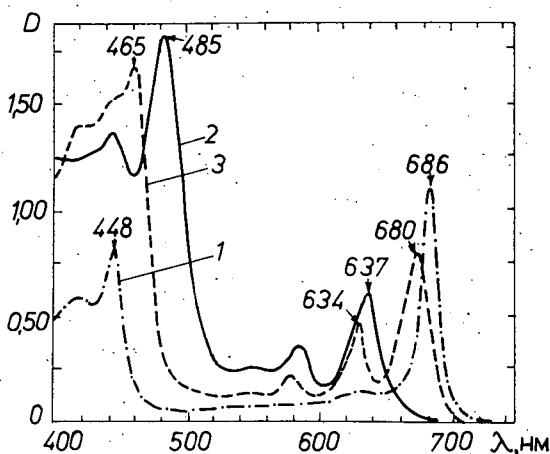


Рис. 4. Спектры поглощения агрегированных хлорофилла (кр. 1), 4-винилпротохлорофилла (кр. 2) и смешанного ассоциата (кр. 3) в водном диоксане (4:1). $C_{\text{впх}} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л. $C_{\text{хл.}} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л; $C_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л (1:1).

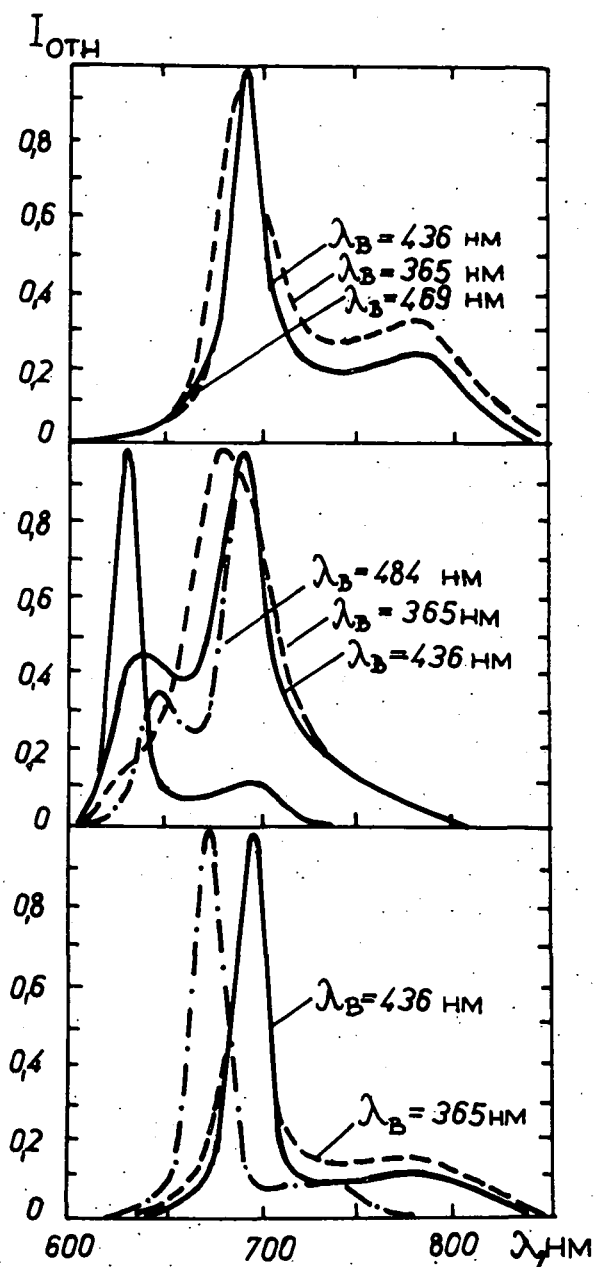


Рис. 5. Спектры люминесценции агрегированного хлорофилла (нижний рис.), 4-винил-протохлорофилла (средний рис.) и смешанного агрегата (верхний рис.) в водном диоксане (4:1). $C_{хл.} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л; $C_{ВПХ} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л; $C_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л (1:1).

Спектры люминесценции пигментов в чистом диоксане не помечены.

680 нм при возбуждении $\lambda_B = 365$ нм указывает на присутствие в растворе наряду с подавляющим количеством агрегированного хлорофилла малого количества остаточного мономерного пигмента. В растворе, содержащем 4-винил-протохлорофилл, форма полосы люминесценции зависит от длины волны возбуждения значительно сильнее. Это свидетельствует о присутствии в растворе наряду с основным компонентом агрегированного ($\lambda_m = 692$ нм) протохлорофилла и других форм пигмента. Коротковолновый компонент с максимумом 625 нм, вероятно, принадлежит остаточному мономерному 4-винил-протохлорофиллу. Максимумы 650 нм и 680 нм обусловлены, возможно, присутствием различных агрегированных форм 4-винил-протохлорофилла. В двухкомпонентном растворе при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ м/л наблюдается полоса люминесценции 692 нм с сателлитом при 786 нм, форма которой слабо зависит от длины волны возбуждения. Этот результат свидетельствует о том, что в растворе присутствует, главным образом, смешанный агрегат пигмента.

Таким образом, один из интересных результатов измерения люминесценции состоит в слабой зависимости спектра люминесценции двухкомпонентного раствора пигментов от длины волны возбуждения, в то время как один из пигментов (4-винил-протохлорофилл) в однокомпонентном растворе обнаруживает сильную зависимость спектра флуоресценции от длины волны возбуждения. Это означает, что смешанная агрегация двух пигментов 4-винил-протохлорофилла и хлорофилла «а» приводит к образованию преимущественно одной формы. Почти полное отсутствие флуоресценции мономерных молекул в смешанном растворе пигментов свидетельствует о том, что агрегация охватывает практически все молекулы пигмента.

Спектры возбуждения флуоресценции, зарегистрированные для длины волны флуоресценции 793 нм, подтверждают эти заключения (рис. 6). Спектр возбуждения смешанного раствора хорошо согласуется со спектром поглощения смеси. В частности, в спектре возбуждения смешанного ассоциата четко проявляются полосы с максимумами 465 нм, 634 и 680 нм, характерные для спектра поглощения смешанного раствора пигментов.

Наличие в спектре возбуждения совместного раствора пигментов полосы 4-винил-протохлорофилла с максимумом 634 нм указывает, что энергия возбуждения 4-винил-протохлорофилла передается на хлорофилл «а» внутри комплекса пигментов.

Таким образом, полученные по спектрам возбуждения результаты показывают, что в смешанном растворе пигменты ведут себя как единая молекулярная система, подтверждая образование смешанного агрегата.

Перенос энергии обнаружен также в паре протохлорофилл (донор) — хлорофилл (акцептор). В этом случае спектры поглощения компонентов в смешанном растворе слабо отличаются от спектров поглощения в отдельных растворах. Однако, в смешанном растворе донор практически не флуоресцирует, что указывает на практически полный перенос энергии на хлорофилл «а». Непосредственное подтверждение этому следует из спектра возбуждения флуоресценции хлорофилла «а» в смешанном растворе (рис. 6). Спектр возбуждения флуоресценции хлорофилла «а» содержит полосы, принадлежащие протохлорофиллу.

Высокая скорость переноса энергии в ассоциате пигментов обеспечивает значительный перенос энергии даже в том случае, когда полоса флуоресценции

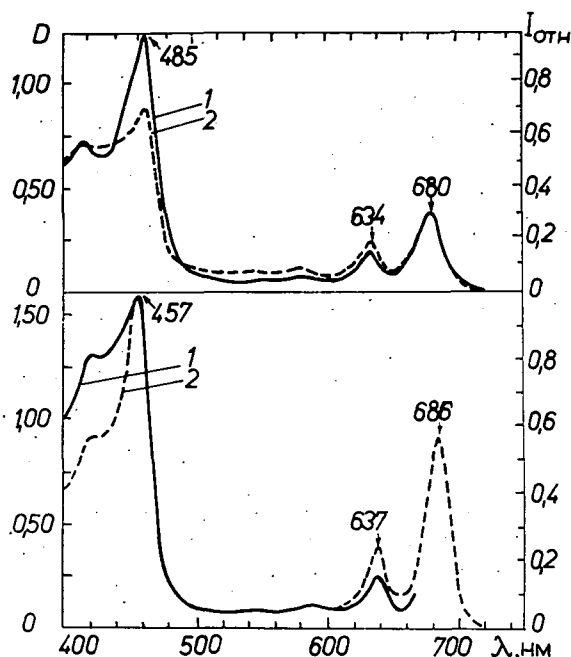


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции смешанных агрегатов пигментов в водном диоксane (4:1). Верхний рисунок — хлорофилл + 4-винил-протохлорофилл (1:1), $C_x = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л. Нижний рисунок — хлорофилл + протохлорофилл (1:1), $C_x = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л. Сплошная кривая (1) — спектры возбуждения, пунктирная кривая — (2) — спектры поглощения.

донора и поглощение акцептора почти не перекрываются. Например, в паре хлорофилл-бактериохлорофилл нижние возбужденные электронные состояния разнесены на ~ 150 нм. Тем не менее, в совместном ассоциате флуоресценция хлорофилла «а» сильно потухла (в несколько раз) (рис. 7). Интересно отметить, что флуоресценцию агрегированного бактериохлорофилла не удастся

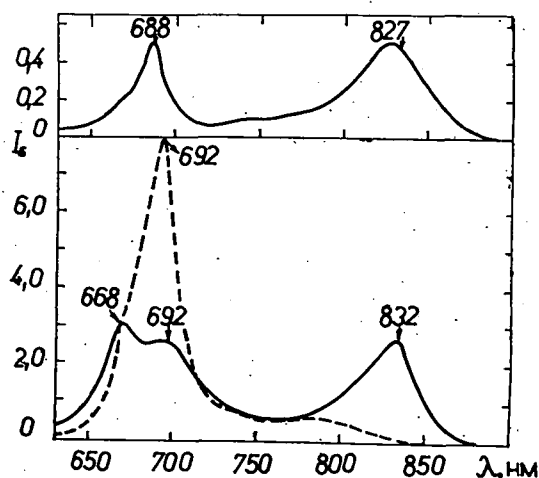


Рис. 7. Спектры поглощения и люминесценции смеси хлорофилла «а» и бактериохлорофилла в водном диоксane (4:1). Верхний рисунок — спектр поглощения смеси хлорофилл + бактериохлорофилл (1:1), $C_x = 1 \cdot 10^{-5}$ м/л. Нижний рисунок — спектры люминесценции: пунктирная кривая — люминесценция агрегированного хлорофилла; сплошная кривая — люминесценция смешанного комплекса в тех же условиях ($\lambda_{\text{в}} = 405$ нм).

обнаружить из-за ее очень малого квантового выхода, а в составе смешанного агрегата флуоресценция бактериохлорофилла проявляется и сравнительно легко регистрируется.

Даже в том случае, когда молекула донора не обладает флуоресценцией, в составе смешанного агрегата удается обнаружить перенос энергии возбуждения от нее на соответствующий акцептор. В качестве примера служит пара неоксантин-протохлорофилл (рис. 8). Неоксантин — является представителем класса нефлуоресцирующих пигментов — каротиноидов. Действительно, как показывают измерения, в смешанном ассоциате флуоресценция принадлежит только протохлорофиллу. Тем не менее, спектр возбуждения флуоресценции совместного комплекса свидетельствует о том, что в условиях данного эксперимента около 20–30% энергии, поглощенной каротиноидом, передается на протохлорофилл. При этом спектры поглощения пигментов в двух- и однокомпонентных растворах одинаковы.

Полученные результаты позволяют установить возможный механизм миграции энергии возбуждения в таких системах. Как известно, в случае разрешенных дипольных переходов возможны три типа переноса энергии, отличающиеся силой межмолекулярного взаимодействия.

Различают случай очень слабой связи, при которой энергия взаимодействия $U_{vv'}$ составляет $0,1 - 10 \text{ см}^{-1}$ и константа переноса $F_{\text{пер}} = 10^8 - 10^{12} \text{ сек}^{-1}$; промежуточной силы связи ($U_{vv'} = 10 - 1000 \text{ см}^{-1}$, $F_{\text{пер}} \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$) и случай сильной связи, при которой возбуждение делокализовано ($U_{vv'} > 1000 \text{ см}^{-1}$, $F_{\text{пер}} \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$).

В рассмотренных нами экспериментах можно оценить нижний предел константы скорости переноса энергии, основываясь на том, что перенос энергии от донора к акцептору конкурирует с излучательным переходом в доноре. Таким образом, можно оценить нижний предел вероятности переноса в паре протохлорофилл-хлорофилл. Естественное время жизни возбужденного состояния τ_e самоассоциата протохлорофилла составляет $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ сек}$. Квантовый выход флуоресценции этого ассоциата $B_0 \approx 0,01 - 0,001$. Следовательно, $\tau_{\Phi 1} = B_0 \tau_e \approx 5 \cdot 10^{-10} - 10^{-11} \text{ сек}$. Поскольку перенос энергии полностью подавляет флуоресценцию протохлорофилла в смешанном агрегате с хлорофиллом, то константа переноса должна быть 10^{12} сек^{-1} (не менее).

В случае пары каротиноид-протохлорофилл соответствующие величины для неоксантина можно оценить следующим образом $\tau_e \approx 10^{-8} \text{ сек}$, $B_0 \approx 10^{-4}$; $\tau_{\Phi 1} = 10^{-12}$. Поскольку перенос энергии тем не менее осуществляется со значи-

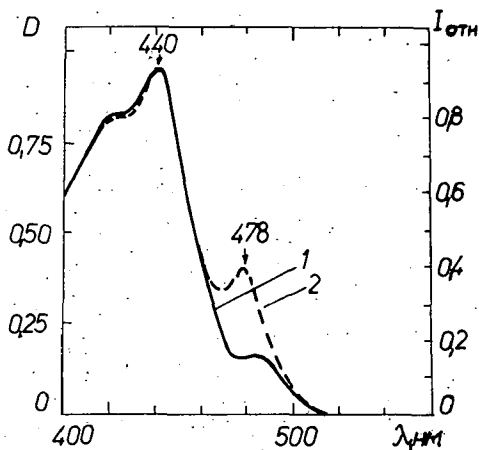


Рис. 8. Спектры поглощения (пунктирная кривая) и возбуждения люминесценции (сплошная кривая) смешанного агрегата протохлорофилла с неоксантином ($C_{\text{Хл.}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м/л}$; $C_{\text{Неокс.}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/л}$) в водном диоксане (4:1).

тельной эффективностью, то $F_{\text{пер}} \gtrsim 10^{12} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и энергия взаимодействия $100 - 200 \text{ см}^{-1}$.

Эта величина соответствует случаю взаимодействия промежуточной силы-случаю локализованного экситона.

Таким образом, приведенные данные, по нашему мнению доказывают, во-первых, существование смешанной агрегации различных пигментов; во-вторых, переноса энергии от коротковолнового компонента агрегата к длинноволновому; перенос энергии наблюдается и в том случае, когда энергетические уровни взаимодействующих молекул сильно разнесены; в-третьих, переноса энергии в составе агрегатов от нефлуоресцирующего пигмента к флуоресцирующему.

Проведенные эксперименты и оценки представляют очевидный интерес в связи с проблемой состояния пигментов в фотосинтетическом аппарате растений и механизма переноса энергии, а также молекулярной энергетики биологически активных молекул.

Литература

- [1] Гуринович, Г. П., А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев: Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Изд. „Наука и техника“, Минск, 1968.
- [2] Гуринович Г. П., А. И. Пацко, А. П. Севченко: ДАН ССР 174, 873 (1967).
- [3] Джагаров Б. М.: Опт. и спектр. 28, 66 (1970).
- [4] Джагаров Б. М., Г. П. Гуринович: Опт. и спектр. 30, 425 (1971).
- [5] Гуринович, Г. П., О. М. Пецолюд, И. М. Бытева: ДАН БССР 16, 370 (1972).
- [6] Джагаров Б. М.: Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1094 (1972).
- [7] Джагаров Б. М., Ю. И. Козлов, А. П. Симонов, Г. П. Гуринович: Опт. и спектр. 32, 838 (1972).
- [8] Гуринович Г. П., Б. М. Джагаров: Изв. АН СССР, сер. физ. 37, 383 (1973).
- [9] Ake R. Y., M. Gouterman: Theoret. chim. Acta (Berl.), 15, 20 (1969); *Ibid.*, 17, 408 (1970).
- [10] Eastwood, D., M. Gouterman: Y. Mol. Spectr. 35, 359 (1970).
- [11] Callis, Y. B., M. Gouterman, Y. M. Yones, B. H. Henderson: I. Mol. Spectr. 39, 410 (1971).
- [12] Baker, E. W., Y. R. Perumareddi: Z. Naturforsch. 25b, 911 (1970).
- [13] Murakami, Y., Y. Matsuda, K. Sacato: Inorg. Chem. 10, 1728 (1971).
- [14] Hush, N. S., H. S. Woolsey: J. Amer. Chem. Soc. 94, N 12 (1972).
- [15] Красновский А. А., В сб.: „Функциональная биохимия клеточных структур“, М., „Наука“, 1970, стр. 15.
- [16] Butler, W. L.: In "The Chlorophylls", ed. by L. P. Vernon and G. R. Seely, Acad. Press, N-Y-L, 1966, p. 343.
- [17] Литвин Ф. Ф.: Тезисы секционных докладов IV. МБК, т. 1, М., 1972, стр. 14.
- [18] Лосев А. П., Э. И. Зенькевич: Журн. прикл. спектр. 9, 144 (1968).
- [19] Зенькевич Э. И.: Материалы I. Республиканской конференции молодых ученых. Минск, 1970, стр. 29.
- [20] Зенькевич Э. И., А. П. Лосев, Г. П. Гуринович: Миграция энергии между пигментами фотосинтетического аппарата растений. Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1971.
- [21] Зенькевич Э. И., А. П. Лосев: Материалы II. Республиканской конференции молодых ученых по физике. Минск, 1973, стр. 24.
- [22] Зенькевич Э. И., А. П. Лосев, Г. П. Гуринович: Молекулярная биология 6, 824 (1972).
- [23] Зенькевич Э. И., А. П. Лосев, Г. П. Гуринович: Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 979 (1972).
- [24] Зенькевич Э. И., А. П. Лосев, Г. П. Гуринович: Тезисы секционных докладов IV. МБК. Москва, 1972, т. 1, стр. 333.
- [25] Рабинович Е.: Фотосинтез, т. I, М., ИЛ, 1951, стр. 414.
- [26] Porter, G., G. Strauss: Proc. Roy. Soc. 1, 295 (1966).
- [27] Kelly, A. R., G. Porter: Proc. Roy. Soc. A 315, 149 (1970).
- [28] Зенькевич, Э. И.: Канд. дисс., Минск, 1973.

- [29] Соловьев К. Н., А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко: Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1107 (1972).
- [30] Boardman, N. K.: Ann. Rev. Plant. Physiol. 21, 115 (1970).
- [31] Лосев А. П., Э. И. Зенькевич, Г. П. Гуринович: Журн. прикл. спектр. 19, 262 (1973).
- [32] Stacy, W. T., T. Mar., C. E. Swenberg, Govindjee: Photochem. Photobiol. 14, 197 (1971).
- [33] Гуринович Г. П., Э. И. Зенькевич, А. П. Лосев: Тезисы докладов XI ЕКМС. Таллин, 1973, 22. (BI).

ENERGETICS AND STATES OF PIGMENT MOLECULES IN SOLUTIONS AND IN BIOLOGICAL SYSTEMS

G. P. Gurinovich

The energetics of porphyrine molecules formed with different metal ions in solutions and pigment—pigment interactions, as well as the energy transfer in heterogeneous and homogeneous associations of pigment molecules were investigated. The results showed that in the porphyrine complexes formed with metal ions an important role in deactivation of the exciting energy is to be attributed to levels due to *d*-electrons which are different from those in free complexes and metal-porphyrines investigated earlier. It was stated that mixed aggregations of different pigments are formed, and in these energy transfer from the short-wave to the long-wave components can be observed. Energy transfer occurs also if the energy levels of the interacting molecules are rather distant; energy transfer from non-fluorescent to fluorescent pigments can be observed in the aggregates, too.

ЗАПАЗДЫВАЕМЫЕ ПО ВРЕМЕНИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ $ZnS_{hex}(Pb)$ ФОСФОРОВ СТИМУЛИРОВАННЫЕ СВЕТОМ РУБИНОВОГО ЛАЗЕРА

М. ФРОНЦОВЯК, В. ГЕРХОЛД, В. СУСЛА

Кафедра физики познанского политехнического института, Познань

Проведено исследование механизма возбуждения стимулированной люминесценции $ZnS_{hex}(Pb)$ светом рубинового лазера ультрафиолетовой частью спектра ртутной лампы. Показано, что модель минимума электрического поля можно успешно применять для квантовых систем, содержащих более чем два собственных состояний. Из проведенных экспериментов вытекает, что поляризация центра люминесценции, вызванная лазерным светом, является релаксационным процессом с временем релаксации $\tau_0 > 1$ мсек.

Тщательные исследования спектров поглощения и возбуждения разрешили подобрать примесь Pb^{++} , имеющий шесть полос возбуждения люминесценции $A_1, A_2, A_3; B, C$, и A , а также шесть полос излучения G_2, G, GY, OR, Y и R [1]. Энергии полос G_2, G , и GY определены при помощи гауссовского анализа полосы G с энергией в максимуме напряжения 2,53 эв. Энергии остальных полос определены непосредственно из положений их максимумов напряжений. В таблицах 1а и б приведены энергии вышеупомянутых полос.

Таблица 1

а [1]	б [1]	с
Полосы возбуждения люминесценции $T = 77^\circ K$	Полосы излучения $T = 77^\circ K$	Наблюдаемые полосы стимулированной люминесценции $T = 293^\circ K$
$C - 3,17$ эв $B - 2,84$ эв $A_1 - 2,62$ эв $A_2 - 2,51$ эв $A_3 - 2,33$ эв $A' - 2,15$ эв	$G_2 - 2,60$ эв $G_1 - 2,45$ эв $GY - 2,33$ эв $Y - 2,25$ эв $OR - 1,97$ эв $R - 1,63$ эв	$2,58$ эв $S (2,38 \text{ эв})$ $2,25$ эв $1,98$ эв

Напряжение полосы GY по сравнению с полосами G и G_2 очень мало [1]. На основании сравнения таблиц 1а и 1б можно считать, что это является результатом реабсорбции полосы GY полосой A_3 . Этот процесс ведёт к увеличению напряжения полосы люминесценции OG . Полосы поглощения и излучения, приведенные в таблице 1а и 1б, исчерпывают все возможные электрические дипольно-разрешённые электронные переходы между основным состоянием при-

меси Pb^{++} и её состояниями возбуждения, принадлежащими первой электронной конфигурации, если:

1. Ион Pb^{++} занимает в ZnS_{hex} узловое положение.

2. Орбитальное вырождение всех состояний примеси устранено (например в результате динамического эффекта Джона-Теллера [1]).

Сульфит цинка имеет точечную группу симметрии C_{6v} . Зона проводимости и валентные зоны имеют отдельные экстремумы в точке Γ в зоне Бриллюэна (середина зоны). Симметрия зоны проводимости в точке $\Gamma - \Gamma_7$, а валентных полос, Γ_9 , Γ_7 , и Γ_7 . Γ_i означают неприводимое представление точечной группы симметрии C_{6v} . Введение примеси в узел решётки таких кристаллов уменьшает симметрию среды к точечной группе симметрии C_{3v} , которая является подгруппой исходной группы [2]. Неприводимые представления локальной точечной группы симметрии обозначим L_i . В таблице II. [2] приведены связи между

Таблица II

C_{6v}	$\Gamma_7 \quad \Gamma_9$							
C_{3v}	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_4	$L_5 + L_6$
$C_{3v}: E(z)$	$A_1 A_2 A_2 + A_3 A_4 + A_5 A_5 A_6$							

неприводимыми представлениями соответствующих точечных групп симметрии.

Согласно концепции центров люминесценции, указанной в работе [3], собственными состояниями центра являются: валентные зоны и зоны проводимости, совместные с ними состояния, а также собственные состояния примеси, расщеплённые в кристаллическом поле с определённой симметрией. Общественные состояния имеют симметрию зон. Затем принимая упомянутую концепцию, симметрии собственных состояний примеси, валентных зон и зон проводимости а также общественных состояний следует описать при помощи неприводимых представлений локальной группы симметрии. Принимая во внимание таблицы Ia и Ib, а также таблицу II, учитывая раньше указанные условия 1 и 2, можно построить энергетическую модель центра люминесценции, созданную ионом Pb^{++} в узле решётки сульфита цинка. Упомянутая модель представлена на рис. Ia. С целью упрощения на этом рисунке не указаны состояния, не имеющие значения в дальнейшем обсуждении, за исключением состояния L . Это состояние является исходным состоянием краевых полос Эвлес-Крюгера [4, 5]. Энергию состояния L можно определить методом, указанным в [3]. Для Pb^{++} в сульфите цинка она составляет около 0,38 эв. На рис. Ia и б горизонтальными сплошными линиями обозначены состояния, из которых разрешаются электронные переходы с излучением или поглощением дипольного излучения в основное состояние Pb^{++} . Пунктирные линии обозначают состояния, для которых упомянутые переходы запрещены. Вертикальными линиями на рис. Ia обозначены полосы излучения и поглощения, указанные в работе [1]. На рис. Ib указаны полосы люминесценции, наблюдаемые в настоящей работе.

В таблице III [2] приведены переходы, электрически дипольно-разрешённые для точечных групп симметрии C_{3v} и $C_{3v}: E_{(2)}$.

Как видно из рис. 1а и 1б, а также на основании таблицы III электронные переходы между зоной проводимости или валентными зонами и любым собственным состоянием Pb^{++} с излучением или поглощением дипольного излучения запрещены. Благодаря этому, не учитывая полосу Эвлес—Крюгера, спектры рассматриваемого центра люминесценции построены системой полос, связанных с электронными переходами, существующими исключительно между собственными состояниями Pb^{++} .

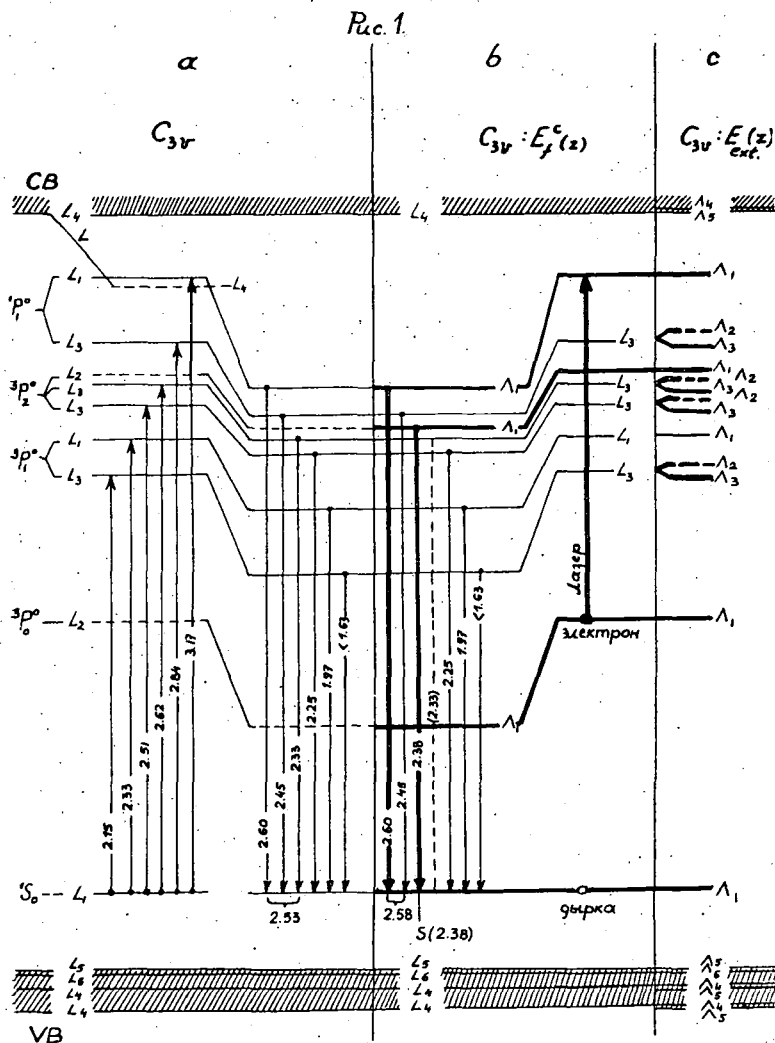


Рис. 1

Таблица III

C_{3V}	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
$C_{3V}:E_{(2)}$	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
L_1	\times		\times			
A_1	\parallel					
L_2		\times	\times			
A_2	\perp	\parallel				
L_3			\times			
A_3	\perp	\perp	\perp			
L_4				\times	\times	\times
A_4				\perp		
L_5					\times	\times
A_5				\parallel	\perp	
L_6						\times
A_6				\perp	\perp	\parallel

В работе [1] подтверждается, что напряжение полосы люминесценции G_1 , G_2 , G_1 , GY увеличивается с увеличением температуры. Одновременно полоса передвигается в направлении фиолетового цвета. Интенсивность полосы Y падает с увеличением температуры. В вышеуказанных условиях полоса (OR) перемещается к красному цвету. Своеобразное поведение рассматриваемых полос с изменением температуры можно объяснить при помощи модели центра люминесценции, представленной на рис. 1а. С увеличением температуры происходит возбуждение электронов из состояния $L|L_4| \rightarrow {}^1P_1^0|L_1$, что приведёт к увеличению напряжения наиболее коротковолновой составляющей полосы G_2 . Таким же способом электроны из состояния ${}^3P_2^0|L_3|$ возбуждаются термически в состояние ${}^3P_2^0|L_2|$, что ведёт к исчезновению слабой, наиболее длинноволновой составляющей полосы (GY). Оба эти процесса ведут к перемещению полосы G в направлении фиолетового цвета и к увеличению его напряжения: Отсутствие данных о перемещении полосы с изменением температуры [1] не позволяет определить причин, вызывающих изменение её напряжения.

Вероятно, что перемещение полосы OR из-за отсутствия факторов, действующих в противоположном направлении, как это происходит в случае полосы G , отражает изменение энергии состояния $^1S_0|L_1|$ при изменении температуры. Подобные изменения наблюдались для так называемых акцепторных полос в $\text{ZnS}_{\text{hex}}(\text{Pb})$ и $\text{CdS}(\text{Cu})$ [6, 7].

Целью настоящей работы являлось исследование механизма возбуждения стимулированной люминесценции $\text{ZnS}_{\text{hex}}(\text{Pb})$ светом рубинового лазера с длиной волны 694,3 нм (1,78 эв). Исследования проводились на поликристаллических люминофорах. Pb вводили в ZnS в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ вместе с NaCl. Люминофоры прокачивались при температуре 1100 °C в воздухе в течении 30 минут. Рентгеноструктурные исследования люминофоров показали, что при этих технологических условиях практически получается $\text{ZnS}(\text{Pb})$ с гексагональной структурой. Исследуемые люминофоры при возбуждении ультрафиолетовой частью спектра ртутной лампы с высоким давлением (через фильтр Вуда) при комнатной температуре эмиттировали широкую полосу люминесценции с максимумом около 500 нм (2,48 эв). При освещении этих же люминофоров светом рубинового лазера (1,78 эв) мощностью 1 кВт, люминесценция не наблюдалась. Дальнейшие исследования проводились на этих же люминофорах следующим образом. Как раньше, люминофоры возбуждались ультрафиолетовой частью спектра в течении 20 минут вплоть до насыщения люминесценции. В дальнейшем возбуждение прекращалось. Через 5 минут они опять возбуждались одним импульсом рубинового лазера. В этих условиях получалась сильная стимулированная люминесценция. Спектры люминесценции сни-

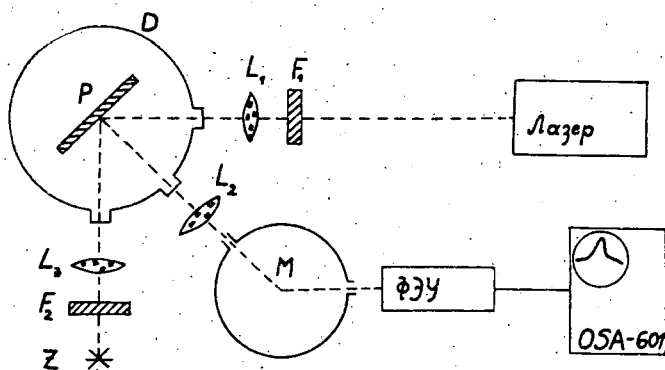


Рис. 2. Схема аппаратуры: Z — источник света, M — монохроматор, D — сосуд Дьюара, P — образец, L_1 , L_2 , L_3 — линзы, F_1 , F_2 — фильтры.

мались при помощи монохроматора, фотоумножителя и осциллографа OSA-601, через 0,5 и 1 мксек после прекращения возбуждения светом лазера. Схема аппаратуры представлена на рис. 2. Вышеуказанные исследования проводились при температурах 77 °K и 293 °K. На рис. 3 представлены стимулированные светом лазера спектры люминесценции, полученные через 0,5 и 1 мксек после прекращения стимулирующего света при температурах 77 °K и 293 °K. Как видно на рис. 3, спектр люминесценции, снятый через 1 мксек после прекра-

щения стимулирующего света, значительно более выраженное чем спектр, снятый через 0,5 мксек. Кажется, что процесс формирования полос люминесценции связан с процессом рассеяния фонованного поля, возбуждённого лазерным светом в центре люминесценции. Рассматриваемый спектр люминесценции имеет очень хорошо выраженные полосы с энергиями 2,25 эв и 1,96 эв.

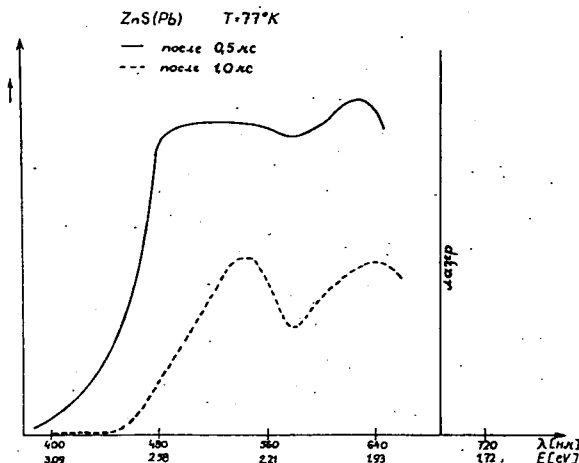


Рис. 3

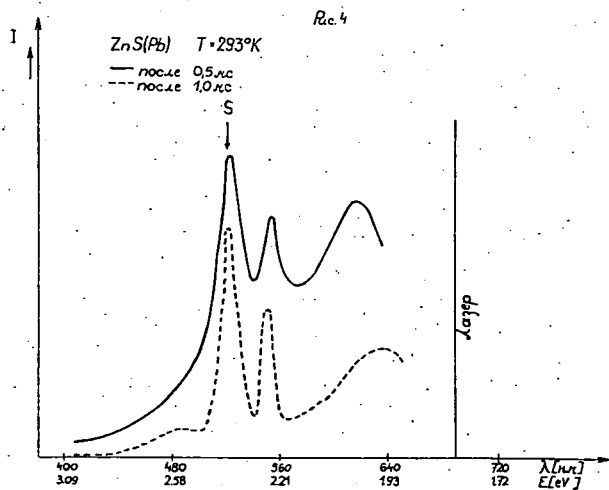


Рис. 4

Можно также заметить очень слабо выраженную полосы с энергией 2,52 эв. Вышеупомянутые полосы соответствуют полосам Y, OR и G, указанным в таблице 1. Если интерпретация процесса формирования полос люминесценции правильна, следует ожидать, что полосы, снимаемые при более высоких тем-

пературах, будут более сформированными, чем полосы, снимаемые при низких температурах. На рис. 4 представлены спектры люминесценции, снятые при температуре 293 °K при сохранении этих же интервалов времени между измерением спектров и прекращением стимулирующего света. В этих условиях получаются хорошо сформированные полосы люминесценции, связанные с Pb^{++} . В таблице 1с указаны их энергии. Процесс стимуляции вышеупомянутых полос можно объяснить следующим образом. Во время возбуждения ультрафиолетовым светом получают электронные переходы из основного состояния примеси $|^1S_0|L_1|$ в возбуждённое состояние $|^1P_1^0|L_1$, рис. 1а. Из состояния $|^1P_1^0|L_1$ получают частично безызлучательные переходы к ниже лежащим возбуждённым состояниям (в частности также к $|^3P_0^0|L_2$) из которых, согласно правилам отбора, получают переходы с излучением соответственных полос люминесценции. Как видно из таблицы III, электрический дипольный переход $|^3P_2^0|L_2 \rightarrow |^1S_0|L_1$ запрещён. В результате этого после прекращения возбуждения ультрафиолетовым светом и световспышки люминофора получается некоторое количество возбуждённых центров люминесценции, в которых электрон задержан в состоянии $|^3P_2^0|L_2$ и дырка в состоянии $|^1S_0|L_1$ (рис. 1б). Это типичный процесс оптической накачки. Дальнейшие рассуждения будут касаться исключительно возбуждённой группы центров люминесценции, упомянутой раньше.

Эффективный гамильтониан нерезонансного воздействия некогерентного света с любой квантовой системой приблизительно можно описать формулой [8]:

$$H_e = \left(\frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \frac{\langle n|\hat{p}|m \rangle^2}{(\omega - \omega_{nm}^0)} H'_e, \quad (1)$$

принимая, что воздействие света на упомянутую квантовую систему будет дипольно-электрического типа. В формуле (1) \bar{E} обозначает напряжение электрического вектора воздействующего света, ω — его частоту, ω_{nm}^0 — частоту, соответствующая разнице энергии невозмущённых состояний $|n^0\rangle$, $|m^0\rangle$. Величина $\langle n|\hat{p}|m \rangle$ является матричным элементом дипольного момента. Следует заметить, что $|n\rangle$; $|m\rangle$ являются собственными состояниями полного гамильтониана H :

$$H = H_0 + H_e, \quad (2)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущённой квантовой системы. Иначе можно сказать, что $|n\rangle$; $|m\rangle$ являются векторами базиса неприводимых представлений соответственно приводимой группы симметрии оператора H .

На рис. 1а представлена рассматриваемая квантовая система, связанная с оператором H_0 .

Как видно из формулы (1), H_e дважды селективно. Одни раз из-за условия квазирезонанса, второй раз, принимая во внимание матричный элемент дипольного момента. Воздействие света на состояния $|n\rangle$ и $|m\rangle$ возникает только тогда, когда разрешается электрический дипольный переход между ними $\langle n|\hat{p}|m \rangle \neq 0$.

На примерах взаимодействие света со свободными атомами указано [8—11], что результат действия H_e такой же, как будто с пучком света было сопряжено некоторое мнимое электрическое поле E_f с направлением поляри-

зации, соответствующем направлению электрического вектора воздействующего света [8]. Мнимое напряжение электрического поля E_f можно определить на основании перемещения энергии воздействующих состояний и их расщеплений. Если возмущающий свет когерентный, в гамильтониане H_c появляются члены, зависящие от времени [8].

Напомним, что в наших опытах использовался когерентный лазерный свет. В связи с этим принимаем следующий вид мнимого электрического поля:

$$E_f = E'_f + E''_f(\omega t), \quad (3)$$

где направления поляризации мнимого поля E'_f и переменного $E''_f(\omega t)$ соответствуют направлениям поляризации линейно поляризованного лазерного света.

В кристаллах с гексагональной структурой выступает отличающееся направление оси C . Можно принять, что в поликристаллических системах, полученных из гексагональных кристаллитов, направления оси C образуют изотропную систему. Только эти центры люминесценции будут взаимодействовать с линейно поляризованным светом, например в направлении оси Z , имеющим неисчезающие проекции оси C на направление мнимого поля $E_f(z)$. Упомянутый процесс фотоселекции может ввести к некоторому размытию эмиттированных полос люминесценции, однако не изменяет по существу воздействие соответствующих центров люминесценции со стимулирующим лазерным светом. Невозмущённый гамильтониан H_0 (уравнение (2)), представляющий центр люминесценции (рис. 1а), имеет точечную группу симметрии C_{3v} . В результате статического действия мнимого электрического поля E_f [2], точечная группа симметрии полного гамильтониана H приводится к подгруппе C_{3v} : $E_f(z) = C_3$. В этом случае, согласно уравнению (1), поле $E_f(z)$ может взаимодействовать только с этими собственными состояниями полного гамильтониана H , которые удовлетворяют правилу отбора для дипольного излучения в точечной группе симметрии C_{3v} : $E_f(z)$.

Связи между неприводимыми представлениями групп симметрии C_{3v} и C_{3v} : $E_f(z)$ указаны в таблице II. На рис. 1с представлена модель центра люминесценции, взаимодействующего с постоянным внешним электрическим полем $E_{ext}(z)$. Анализируя рис. 1с с помощью таблиц II и III, можно заметить, что в условиях приложенного поля $E_{ext}(z)$ не существуют электрические электронные переходы, дипольно разрешённые между зоной проводимости или валентными полосами и любым собственным состоянием Pb^{++} . Это означает, что спектры люминесценции Pb^{++} , в некоторой степени изолированные от всяких других, связанных с полосами кристалла. То же происходит в случае приложения мнимого поля $E'_f(z)$.

Разница в взаимодействии с полями $E_{ext}(z)$ и $E'_f(z)$ заключается в том, что $E'_f(z)$ возмущает только часть собственных состояний центра, согласно условиям селекции. Селективное воздействие поля $E'_f(z)$ ведёт к разделению собственных состояний $|n\rangle$ полного гамильтониана H на две системы. Первая содержит все состояния $|n\rangle = |n^0\rangle$, где $|n^0\rangle$ являются собственными состояниями невозбуждённого гамильтониана H_0 . Второй содержит состояния $|ks \neq k^0\rangle$, где $|ks \neq k^0\rangle$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$. Во время действия поля $E'_f(z)$ могут получаться электронные переходы между состояниями, принадлежащими этой же системе, а также между состояниями, принадлежащими разным системам. Электрон-

ные переходы в первой системе получаются согласно правилам отбора, действующим в точечной группе симметрии C_{3v} , в другой системе согласно правилам отбора, действующим в группе $C_{3v}: E'_f(z)$. Если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle=0$, могут возникнуть «интеркомбинационные» переходы с излучением или поглощением дипольного излучения. «Интеркомбинационный» переход будем условно называть разрешённым, если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle \rightarrow \langle k^0|\hat{p}|n^0\rangle \neq 0$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$, запрещённым, если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle \rightarrow \langle k^0|\hat{p}|n^0\rangle \neq 0$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$.

Как видно на рис. 4 спектр люминесценции содержит всевозможные при данной температуре полосы излучения Pb^{++} . Непоявление при комнатной температуре полосы GY объясняется в начале настоящей работы. Появление полосы G (которая является суперпозицией полос G_1 и G_2) доказывает, что во время стимуляции лазерным светом возбуждается электрон в состояние $(^1P_1^0)A_1$. В принятой модели мнимого электрического поля за возбуждение отвечает переменная часть поля $E'_f(\omega t)$. Экспериментальные условия, частота лазерного света и возбуждение электрона в состояние $(^1P_1^0)A_1$ однозначно указывает на то, что во время стимуляции возникают электронные переходы $(^3P_0^0)A_1 \rightarrow (^1P_1^0)A_1$, откуда следует, что статическое электрическое поле $E'_f(z)$, сопряжённое с лазерным светом, взаимодействует по крайней мере с состояниями $(^3P_0^0)A_1$ и $(^1P_1^0)A_1$. Принимая во внимание квазирезонансное условие селекции и зная частоту лазерного света, можно оценить положение состояния $(^3P_0^0)L_2$ относительно $(^1P_1^0)L_1$.

В исследуемых стимулируемых спектрах люминесценции Pb^{++} , кроме наблюдаемых во время нормального возбуждения, появляется новая сильная полоса S (2.38 эв), (рис. 4 и таблица I). Как уже указано, полоса не может перекрываться с полосой GY (2.33 эв). Принимая во внимание излучающие свойства исследуемого центра люминесценции и энергию полосы S , видно, что полоса S связана или с разрешённым дипольным переходом $(^3P_2^0) \rightarrow (^1S_0)A_1$, или с «интеркомбинационным» запрещённым переходом $(^3P_2^0)L_2 \rightarrow (^1S_0)A_1$. В принятой модели мнимого электрического поля полоса S возникает в результате взаимодействия статической составляющей мнимого поля $E'_f(z)$ с центром.

Если полоса S связана с «интеркомбинационным» запрещённым переходом, тогда поле $E'_f(z)$ должно взаимодействовать со следующей системой состояний: $(^1P_1^0)A_1$; $(^3P_0^0)A_1$ и $(^1S_0)A_1$. В обоих случаях энергетический интервал квазирезонансного условия селекции $|\hbar(\omega - \omega_{nm})|$ составляет 0.39 эв. В этом интервале находится состояние $(^1P_1^0)[A_2 + A_3]$. Однако с этим состоянием поле $E'_f(z)$ не может взаимодействовать из-за симметрии (из-за направления поляризации поля $E'_f(z)$ относительно оси C).

Если полоса S связана с обычным дипольным переходом, поле $E_f(z)$ взаимодействует с состояниями: $(^1P_1^0)A_1$, $(^3P_2^0)A_1$, $(^3P_0^0)A_1$ а также $(^1S_0)A_1$. В этом случае энергетический интервал квазирезонансного условия селекции составляет $\sim 0,50$ эв. На основании настоящей работы нельзя решить, какая альтернатива правильна. Всё же можно это решить, исследуя перемещения соответственных полос люминесценции в функции напряжения лазерного света. На рис. 16 представлена энергетическая модель центра Pb^{++} во время взаимодействия с полем $E'_f(z)$, принимая, что полоса S связана с обычным дипольным переходом. На рис. 16 мнимое электрическое поле обозначено $E_f(z)$ с целью указания, что модель касается исключительно центров люминесценции, удовлетворяющих условию фотоселекции.

Из условий экспериментов, в которых наблюдается полоса S , видно, что центр люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} сохраняет, в течении некоторого времени, память взаимодействия с лазерным светом. Оттуда вытекает, что поляризация центра люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} является релаксационным процессом. Время релаксации поляризации центра τ_0 не короче среднего времени исчезновения люминесценции полосы S и длиннее 1 мксек.

На основании настоящей работы можно сделать следующие очень существенные выводы:

1. Во время взаимодействия соответственно возбуждённому центру люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} со светом рубинового лазера возникает поляризация центра и поглощение лазерного света.

2. Показано, что модель мнимого электрического поля успешно применяется для квантовых систем, содержащих более чем два собственных состояний.

3. Обнаружено, что поляризация центра люминесценции, вызвана лазерным светом, является релаксационным процессом с относительно длинным временем релаксации ($\tau_0 > 1$ мксек).

Авторы благодарят А. Енчика за проведение рентгеноструктурных исследований с высокой разрешающей способностью, использованных в работе люминофоров.

Настоящая работа частично проведена в рамках узлового вопроса, координированного Институтом физики ПАН в теме 03,3.

Литература

- [1] Uehara, Y.: J. Chem. Phys. **51**, 4401 (1969).
- [2] Koster, S. F., J. O. Dimmock, R. C. Wheeler, H. Statz: "Properties of the Hiertty-two points groups" MIT Press; N. Y. 1963.
- [3] Frąckowiak, M.: Zeszyty Pol. Pozn. Fizyka **4**, 15 (1971).
- [4] Ewles, J.: Proc. Roy. Soc. A **167**, 34 (1938).
- [5] Kröger, F. A.: Physica, **7**, 1 (1946).
- [6] Broser, I., H. J. Schulz: J. Electrochem. Soc. **108**, 545 (1961).
- [7] Schulz, H. J.: phys. status. sol. **3**, 485 (1963).
- [8] Cochen-Tannoudji, C., J. Dipont-Roc: Phys. Rew. A **5**, 968 (1972).
- [9] Lehmann, J. C., C. Cochen-Tannoudji: Compt. Rend. **258**, 4463 (1964).
- [10] Pershan, P. S., J. P. van der Ziel, L. D. Malmstron: Phys. Rev. **143**, 574 (1966).
- [11] Happer, W., B. S. Mathur: Phys. Rev. **163**, 12 (1967).

TIME-DELAYED LUMINESCENCE SPECTRA OF $ZnS(Pb)$ PHOSPHORS EXCITED BY RUBY LASER AT $E=178$ eV

M. Frontskovyak, V. Gerhold, V. Susla

The mechanism of excitation of ruby laser-light stimulated luminescence of hexagonal $ZnS(Pb)$, illuminated by the UV spectrum of a Hg lamp, was studied. It was found that the imaginary electric field model can be successfully applied to quantum systems with more than two eigen-states. The experiments showed that the polarization of the luminescent centres caused by laser-light is a relaxation phenomenon with comparatively long ($\tau_0 > 1$ msec) relaxation time.

MOLECULAR FLUORESCENCE AND PHOTOSYNTHESIS

By

L. SZALAY, J. HEVESI and E. LEHOCZKI

Institute of Biophysics, Attila József University, Szeged
Institute of Biophysics, Biological Research Center, Szeged

The reality of chlorophyll forms with 10—12 nm half widths obtained by Gaussian analysis of the red absorption band of living plants is discussed. The main difficulties of the resolution and the problems of reality are the following:

1. Since the Gaussian components are very near to each other, the resolution of the band is more or less arbitrary.
2. Though the location of the components is clearer at low temperatures, specific low-temperature forms, not existing at higher temperatures may appear.
3. The true shape of the band is *not* Gaussian.
4. Since the bands of different chlorophyll forms are very near, the overlapping vibrational bands may introduce errors in the analysis.
5. The half widths of the red bands for solutions are without exception between 16 and 23 nm, far above the 10—12 nm suggested for several living forms.

On the basis of the fluorescence data, it is suggested that two or three main forms and several minor (low concentration) forms with reasonable band widths are to be accepted.

Micellar detergent (sodium-lauryl-sulphate) solutions of thionine, methylene blue, rhodamine 6G, and their mixtures, are studied as models of the photosynthetic unit. The absorption of light and the fluorescence of these dyes yield information on the presence of monomeric, aggregated and detergent complex forms of the dyes, and on the transfer of electronic excitation energy in these complex systems. The optimum average distance (24—40 Å) and the optimum number (10—20) of dye molecules within a micelle for efficient transfer were found.

True photosynthetic pigments (chlorophyll-a, chlorophyll-b and lutein) can be incorporated into triton-X100 micelles. The transfer of energy from chlorophyll-b to chlorophyll-a and from lutein to chlorophyll-a in these micellar solutions is discussed.

Introduction

Fluorescence and photosynthesis in plants are primarily due to the presence of plastid pigments. The energy of light absorbed at a given site of the photosynthetic unit is transferred over the ordered system of pigments to the reaction center. Here the energy may drive the primary photochemical reaction of photosynthesis or may migrate to a pigment molecule, being emitted in the form of fluorescence. Consequently, fluorescence and photosynthesis are competing processes. Inhibition or promotion of photosynthesis leads to an increase or decrease of the intensity of fluorescence emitted by *in vivo* chlorophylls. In addition, the absorption and fluorescence of pigment molecules yield information about the state of plastid pigments and their environment. Thus, the absorption of energy in the photosynthetic pigment system opens a window as it were in the unknown building of the photosynthetic apparatus; through this window the light of fluorescence emerges with information on the structure of the apparatus and the processes

going on in it. The power of the method was recently expressed by GOVINDJEE in the following way [1]: "Much of our knowledge of the nature of the two photosystems and of the early events of photosynthesis comes from the study of chlorophyll fluorescence both *in vivo* and *in vitro*". Speaking of the role of pigments in photosynthesis, FRENCH [2] said: "The volume of information about photosynthesis has now become so great that no one person can keep in mind the detailed findings of various laboratories even within a narrow part of the field." "In spite of all the intense effort here reported on many aspects of the mechanism of photosynthesis and on the biophysics of plastid pigments, many basic questions are far from clarified and are, in fact, practically neglected." This statement is still valid, and encourages us to limit the treatment of our subject. Mainly the last few years will be covered in this report and the problems will be selected. For a much broader review GOEDHEER's paper should be consulted [3].

In vivo forms of chlorophylls

A great deal of experimental work has already been done to obtain the absorption spectra of chlorophylls in plant leaves and in algal and chloroplast suspensions. As a result of these experiments it is generally accepted that the red absorption band of *in vivo* chlorophylls is a superposition of the absorptions of several chlorophyll forms [4—8]. These forms have different peak positions and half band widths, generally with small differences. The number and distribution of these forms vary in different photosynthesizing organisms. For the study of the *in vivo* forms of chlorophylls, either Gaussian analysis of the red absorption band [9] or the analysis of the first or second derivative of this band [10] is used. Sometimes the spectra obtained at 77°K are analysed, since the resolution of the complex red band into its components is much better at low temperatures [9—10]. Fig. 1 shows a typical Gaussian analysis of the photosystem I fraction of *Scenedesmus*, published by FRENCH (9). FRENCH *et al.* found 4 main forms in different organisms: the forms with absorption peaks at 661.6, 669.6, 677.1 and 683.7 nm, with half band widths of 11.3, 10.0, 10.3 and 10.8 nm, respectively. The fraction containing photosystem II particles also showed the presence of these 4 forms, but the half band widths were 11.6, 9.8, 9.4 and 9.6, respectively, and the amount of form 684 was greater in fraction I. In addition to these four "universal" forms, especially in fraction I, two more chlorophyll-a forms were claimed with maxima at 693 and 704 nm and half band widths of 13—18 and 14—25 nm in different organisms.

From Gaussian analysis and derivative spectra of suspensions of plant chloroplasts, LITVIN *et al.* [11] assume the existence of even more chlorophyll-a forms. The characteristics of these forms are listed in Table I, taken from [10]. In addition

Table I.

λ (nm)		648	670	670	676	683	686	693	702	712	720
Band width (nm)	293 °K	17	16	16	16	12	12	14	16	16	—
	77 °K	13	12	8.5	9.0	8.0	7.5	11	13	15	—

to the 4 main and 2 accidental forms of FRENCH, 3 more forms, at 686, 712 and 720 nm, are shown here.

Gaussian analysis of the red absorption band of chlorophylls started with two components and a minor third component at the long-wave tail of the band around 700 nm. CEDERSTRAND's analysis of a *Chlorella* suspension resulted in components

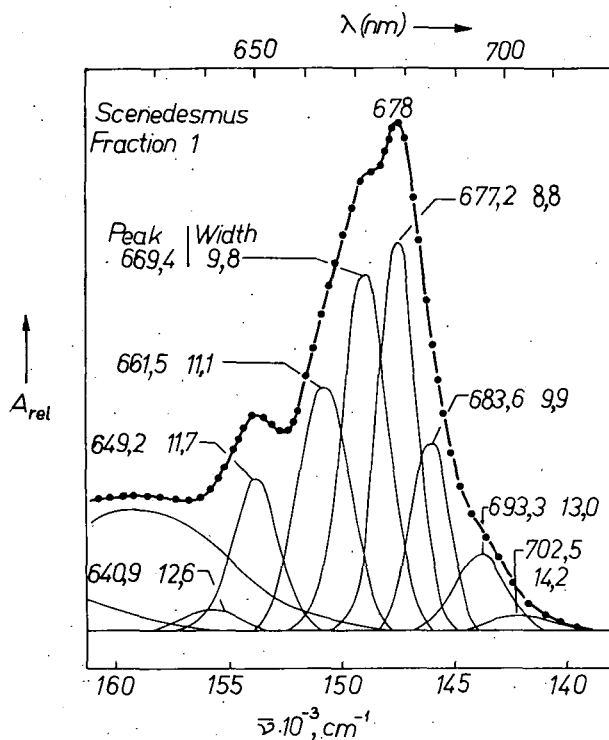


Fig. 1

with 17 nm half width matching very closely the half-width of the red band of chlorophyll-a in solution [12]. In an analysis of the spectrum of a diatom, FRENCH and BROWN [13] compared the results obtained with two, three and four components. They finally accepted the result with four components because the standard error of the approximation was much less in this case.

What is the cause of the appearance of different chlorophyll forms, and what is the origin of these slightly different absorption bands? No generally accepted answer is found to these questions. Chlorophyll-b (640) is assumed to be a monomeric form in the lipid phase, while chlorophyll-a (661), chlorophyll-a (670) and chlorophyll-a (684) are considered to be a monomeric, protein-chlorophyll complex and dimeric absorbing form. To these problems one more should be added: what is the reality of these forms?

There is no doubt that chlorophyll forms with different absorptions of light exist. The half width of the red absorption band *in vivo* is over 30 nm, while that *in vitro* is around 20 nm. Obviously, the *in vivo* red band is a superposition of several absorption bands, originating either from aggregated chlorophylls (the local concentration of the chlorophyll in the chloroplast is as high as 10^{-1} – 10^{-2} mole/l) or from chlorophyll-protein and chlorophyll-lipoprotein complexes. The specific

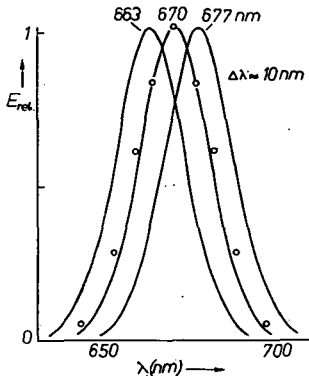


Fig. 2

orientations of these complexes may also play a role in the formation of chlorophylls with different absorptions. There may be some doubt, however, as to the number of the components and the location of the band ascribed to a given component obtained by means of Gaussian analysis.

If the component bands are very near to each other, the resolution of the complex band into its components is more or less arbitrary. Fig. 2 shows three adjacent bands with peaks at 663, 670 and 677 nm as Gaussian distributions with half widths of about 10 nm. The sum of these three distributions (which should be considered as a representation of the measured spectrum) was fitted to the maximum of the band at 670 nm and the composite curve is shown at a few points by open circles. Some of the open circles practically lie on the middle Gaussian curve drawn with a solid line, while some deviate from it, but the deviation is not high. If the band at 670 nm were the measured spectrum, the accuracy of the approximation would seem to be satisfactory. If, however, the sum of three Gaussian distributions with maxima at a distance more than the half width of the components has Gaussian distribution to a good approximation, this is much more true for

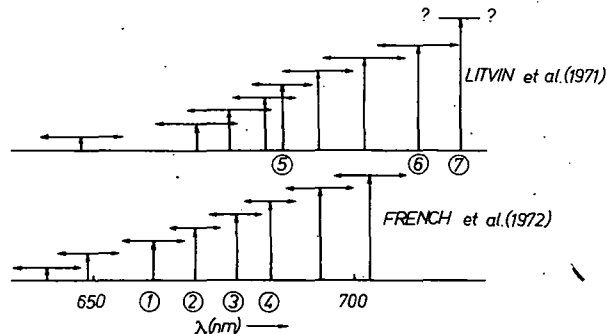


Fig. 3

closer bands. In Fig. 3 a diagram is shown to illustrate how far this point is relevant for the spectral forms assumed by LITVIN *et al.* [11] and FRENCH *et al.* [8].

Sometimes the location of the component bands is found by cooling the samples to the temperature of liquid nitrogen. At this temperature the otherwise smooth

envelope of the band usually exhibits structure and the local maxima are ascribed to the components. In doing so, however, the question arises whether all these local maxima belong to different chlorophyll forms, or whether they belong at least partly to specific low-temperature chlorophyll forms not existing at higher temperatures. Early low-temperature chlorophyll spectra reported and discussed in detail in [3] (p. 1799) show shifts and new bands compared to the spectra obtained at room temperature. The changes are explained by the formation of solvated forms, colloidal forms, the possibility of thermally excitable vibrational states, etc. Whatever the reason of the change of the absorption spectrum on cooling may be in this case, therefore, without additional information the low-temperature spectra cannot be used to predict the location of the bands of the assumed chlorophyll components.

A further difficulty in the Gaussian analysis lies in the fact that the true shape of an absorption band is really *not* Gaussian. This has been recognized by FRENCH *et al.* [15], who approximated the envelope by a mixture of Gaussian and Lorentzian distributions and used computer analysis to try to fit the different components with different ratios of these two distributions. This procedure would result in a better fit, but the physical meaning of an absorption band at 622 nm composed of, for example, 81.0% Gaussian and 19.0% Lorentzian distribution is not quite clear, and in addition it is not clear why another component has another ratio of distribution.

The half widths of the forms given by LITVIN are 12–16 nm at 293 °K (see Table I), and those of the four main forms of FRENCH 10–11 nm. Should these bands belong to chlorophylls in different environments, it is difficult to understand why the half widths are so small. The half widths of chlorophylls have been determined in 40 solvents with different refractive indices, dielectric constants and chemical properties [16]. The range of the half width was 16.6–23.2 nm for chlorophyll-a, far above the 10–11 nm ascribed to the main spectral forms of FRENCH. Much closer to the *in vitro* values are those of the two forms of FRENCH 16.8 and 13.6 nm (with an additional band of 26.3 nm), which were rejected because the standard error of fitting with two forms was higher [13]. It is difficult to assume a specific environment in plants which should lead to a narrow absorption band never found in any *in vitro* environment. If the components were aggregated chlorophylls, the difficulty would be much higher, because the half width of a band of aggregated chlorophyll should be even greater than that of a monomeric form.

The different chlorophyll-a forms play an important part in the migration of electronic excitation energy. The presence of these forms increases the frequency of the transfer of energy to the reaction center. According to SEELY [17], the frequency of transfer is 3–5 times higher in a heterogeneous photosynthetic unit (with three chlorophyll-a forms absorbing at 670, 678 and 686 nm) than in a homogeneous unit. The same conclusion was obtained by BORISOV *et al.* [18], with calculations extending to different forms of bacteriochlorophyll. It would therefore be very important to find a satisfactory way of obtaining these forms.

In studying the multiplicity of chlorophyll-a forms attention also has to be paid to the sieve effect. In an earlier work [19] the peaks of the two components were found to be shifted from 668 to 670 nm and from 683 to 680 nm if the sieve effect appearing in a *Chlorella* suspension were removed.

The facts mentioned above lead to the conclusion that absorption spectra

taken without attention to possible artefacts (light scattering, sieve effect, etc. [20]) cannot be satisfactorily used for Gaussian analysis, and Gaussian analysis alone cannot lead to acceptable components. Pure chlorophyll-a in 80% acetone solution with no chlorophyll-b, had a "hidden" component absorbing at 650 nm, obviously a product of the Gaussian analysis [15]. In addition, several chlorophyll-a forms with very near bands would introduce an error into the Gaussian analysis because of the strongly overlapping vibrational bands preceding the main red band.

The analysis of fluorescence data can contribute to a better understanding of the multiplicity of chlorophyll-a forms.

In earlier papers *in vivo* fluorescence data involving different chlorophyll-a forms were successfully analysed. The red drop of the quantum yield of fluorescence of algae [21], the red drop of the fluorescence of sonicated algae [22], the change of the fluorescence spectrum in ageing bean leaves [23], and the effects of "blue" and "red" light on the development of the pigment system of *Sinapis alba* [24] could be interpreted in terms of two main forms of chlorophyll-a. The excitation spectra of fluorescence in *Chlorella* showed two peaks at around 670 and 680 nm [20], as would be expected after [19]. These findings and the difficulties enumerated in connection with the Gaussian analysis give us the impression that two or three main forms could more easily be accepted. This statement, however, does not exclude the existence of several minor components in between or toward the shorter or longer waves. As a result of Gaussian analysis, these components in smaller amounts would, however, have reasonably greater band widths.

According to PAILLOTIN [25] the movement of excitons is not a Markoffian random walk, since the "jump over time" t_j , i.e. the time needed for the excitation to make one jump, is not much less than the "time between jumps", t_D . For the estimation of these times the 450 cm^{-1} ($\approx 21\text{ nm}$) half width of the chlorophyll-a red absorption band *in vivo* was accepted. With this value $t_D=0.07\text{ sec}$ and $t_j=0.03\text{ sec}$. With band widths of 10–12 nm, the values are: $t_D=0.035\text{ sec}$ and $t_j=0.005$. In the latter case $t_j \ll t_D$ and the condition for a Markoffian process is fulfilled. From the point of view of the microscopic properties of energy transport, therefore, the knowledge of *in vivo* band widths is very important.

Migration of electronic excitation energy in detergent (micellar) systems

The absorption of light in the photosynthetic pigment system is followed by a complex process of energy migration, the details of which are not fully known. During this process, the absorbed energy reaches special chlorophyll-a molecules performing the conversion into chemical energy in the reaction center of a "photosynthetic" unit containing about 300 chlorophyll molecules, according to the uni-central model of photosynthesis [26]. The migration of energy is part of the primary process of photosynthesis which also includes the absorption of light by the different forms of chlorophylls (and accessory pigments) mentioned above. The primary process is followed by a secondary one in the reaction center and in its environment, involving photochemical, biochemical and electron transport phenomena [27].

The knowledge of the physical processes of photosynthesis is difficult because in living systems, even the chemically identical molecules are present in different physical states (*e.g.* as aggregates). In addition, the pigments may be bound to the

components of chloroplast, while the living systems are very sensitive to light, heat and other experimental conditions, and in many cases the composition of the pigment system and the pigment concentrations are unknown.

The difficulties can be eliminated, at least partly, if the processes are studied in models approximating the structure and properties of the photosynthetic apparatus. Among the possible models there is the often applied detergent micellar system [28]. Micelle formation occurs if amphoteric compounds (e.g. sodium-lauryl-sulfate, SLS) are dissolved in water. The ions formed in the detergent solution will be ordered into spherical or lamellar structures to decrease the surface energy. The micellization starts at a well-defined concentration, the „critical micelle concentration” (CMC), characteristic of the detergent [29].

For the investigations reported here SLS was applied as detergent. During micellization 80–100 lauryl sulfate ions are connected into a micelle. The formation of micelles is comparatively easy to observe, since several physical properties of the solution (electric conductivity, absorption of light, etc.) change when the micelles appear in the solution. As Fig. 4 shows, the structure of SLS-micelles is suitable

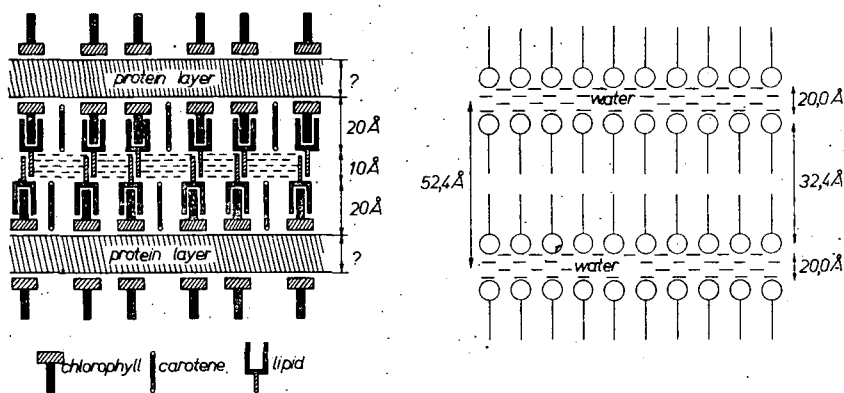


Fig. 4

for modeling the primary process of photosynthesis. The ultrastructure of the chloroplast and the structure of a micelle formed by LS^- -ions and water have been shown by X-ray diffraction [28] to be very similar, even the sizes being comparable.

In our studies, thionine (Th), methylene blue (MB) and rhodamine 6G (Rhod 6G) dyes, or suitable pairs of these, were incorporated into the micelles. These dyes are advantageously applied in detergent solutions because: 1. they dissolve readily in water and the solution is well fluorescent, 2. the photosynthetically important spectral region is practically covered by their absorption and fluorescence spectra. Consequently, these dyes are conveniently used to replace the photosynthetic pigment forms in models. At suitable dye concentrations the order of the distance of the dyestuff ions incorporated in the micelles is comparable with the average distance of the pigments in the chloroplast [30].

In two-component systems the transfer of excitation energy can be studied either by measuring the decrease in the intensity of fluorescence of the donor dye (the quenching of the fluorescence,) or by determining the increase in the inten-

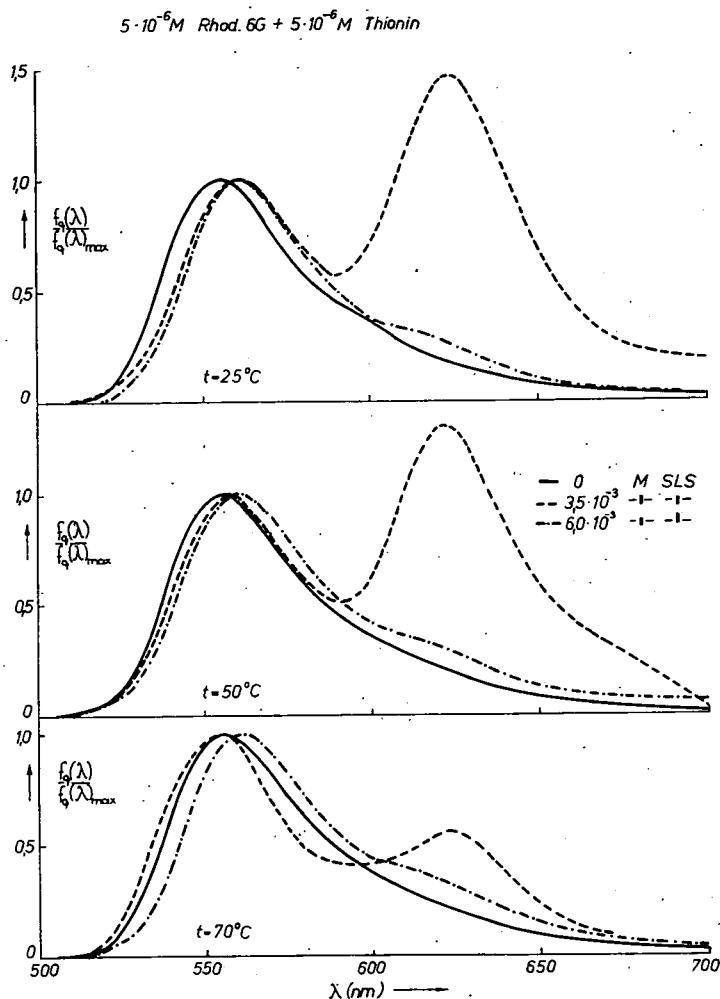


Fig. 5

sity of the fluorescence of the acceptor dye (sensitization of fluorescence). Rhod 6G+Th, and Th+MB micellar solutions were studied at different temperatures from the point of view of energy transfer. The fluorescence spectra of $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ equimolar mixtures of Rhod 6G+Th at 0, 3.5 and $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ detergent concentrations are shown in Fig. 5. A high increase is seen in the emission of Th. The increase is less at higher temperatures, but it is present even at the highest temperature studied. At a detergent concentration of $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ no increase of the emission of Th is observed.

In Fig. 6 the fluorescence spectra of $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ equimolar mixtures of Th and MB are plotted as a function of the detergent concentration at room temperature [31].

In water solution the intensity of fluorescence of Th is higher than that of MB. If detergent is introduced into the solution, however, the relative intensity of the fluorescence of MB increases with the increase of the detergent concentration. In $4 \cdot 10^{-3}$ M SLS solution the intensity of fluorescence of MB is five times higher than that of Th. A further increase in the detergent concentration leads to a decrease in the relative fluorescence intensity of MB.

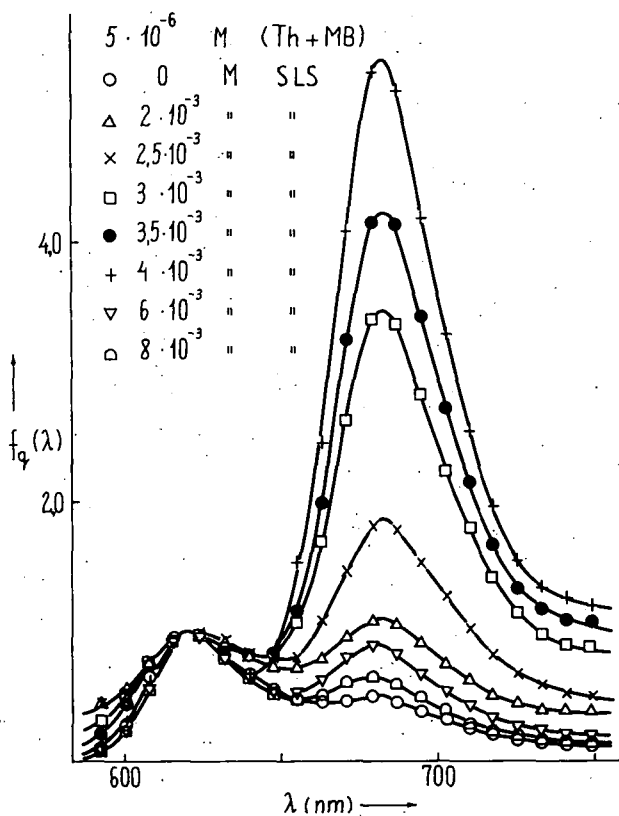


Fig. 6

From Figs. 5—6 the following conclusion can be drawn. In the systems studied, the probability of energy transfer is optimum at room temperature and at a detergent concentration corresponding to the CMC. If the concentration of detergent is higher, due to the increase of the number of micelles, the average distance between adjacent dye molecules increases; and therefore the probability of energy transfer is less. If the temperature of the system is higher, due to the decrease of the number of micelles, the distance between the dye molecules becomes smaller than the optimum, and therefore the probability of energy transfer is less again.

Fig. 7 shows the relative fluorescence intensities of $5 \cdot 10^{-6}$ M Th solution at 25 and 50 °C. The changes in fluorescence intensity were determined from the fluorescence

excitation spectra of solutions containing Th only and solutions containing a mixture of Th and MB at the same wavelength [32]. According to Fig. 7 the decrease of the intensity of Th fluorescence depends on the detergent concentration and on the temperature, revealing the increase of energy transfer. Typical quenching curves are obtained as are expected in the quenching process of fluorescence of Th by an energy transfer to MB.

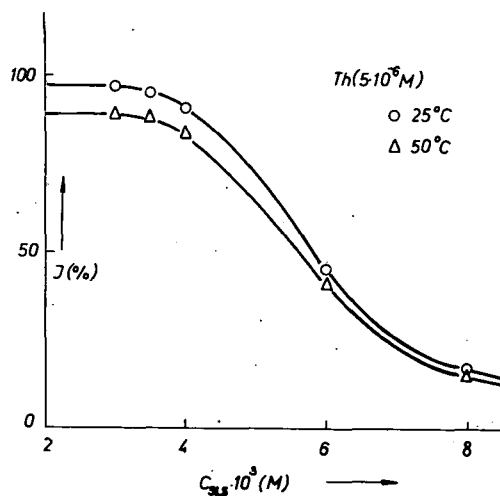


Fig. 7

If the number of micelles and the concentration of the dye in a solution are known, the number of dye molecules in a micelle and — assuming random distribution—the average distance between adjacent dye molecules can be calculated [33]. Calculations were carried out for mixtures of $5 \cdot 10^{-6}$ M Rhod 6G and Th with different concentrations, with the assumption that all of the dye molecules are incorporated into the micelles. The calculations showed an optimum for both the number of dyestuff molecules in a micelle and the distance of the dye molecules from the point of view of energy transfer. The highest effectivity of transfer is found in systems where 12—20 dyestuff molecules are included in a micelle and their average distance is 24—40 Å

(Table II). If the distance between the adjacent pigment molecules in the micelles is higher than the optimum, the effectivity of transfer is smaller.

These calculations showed that with the increase of the number of acceptor molecules (Rhod 6G) the optimum is shifted towards higher detergent concentrations.

Table II.

C _{dye} \ C _{SLs}	3.0 · 10 ⁻³ M		3.5 · 10 ⁻³ M		4.0 · 10 ⁻³ M		6.0 · 10 ⁻³ M	
	M	d	M	d	M	d	M	d
Rhod 6G	13	38	6	83	4	125	2—3	200
+ 2 · 10 ⁻⁶ M Th	<u>18</u>	<u>28</u>	8	62	6	83	3—4	150
+ 5 · 10 ⁻⁶ M Th	26	19	<u>12</u>	<u>41</u>	8	62	5	100
+ 1 · 10 ⁻⁵ M Th	38	13	17	30	<u>13</u>	<u>38</u>	7	71
+ 2 · 10 ⁻⁵ M Th	64	7—8	29	17	<u>21</u>	<u>24</u>	12	41

M = number of dye molecules within a micelle,

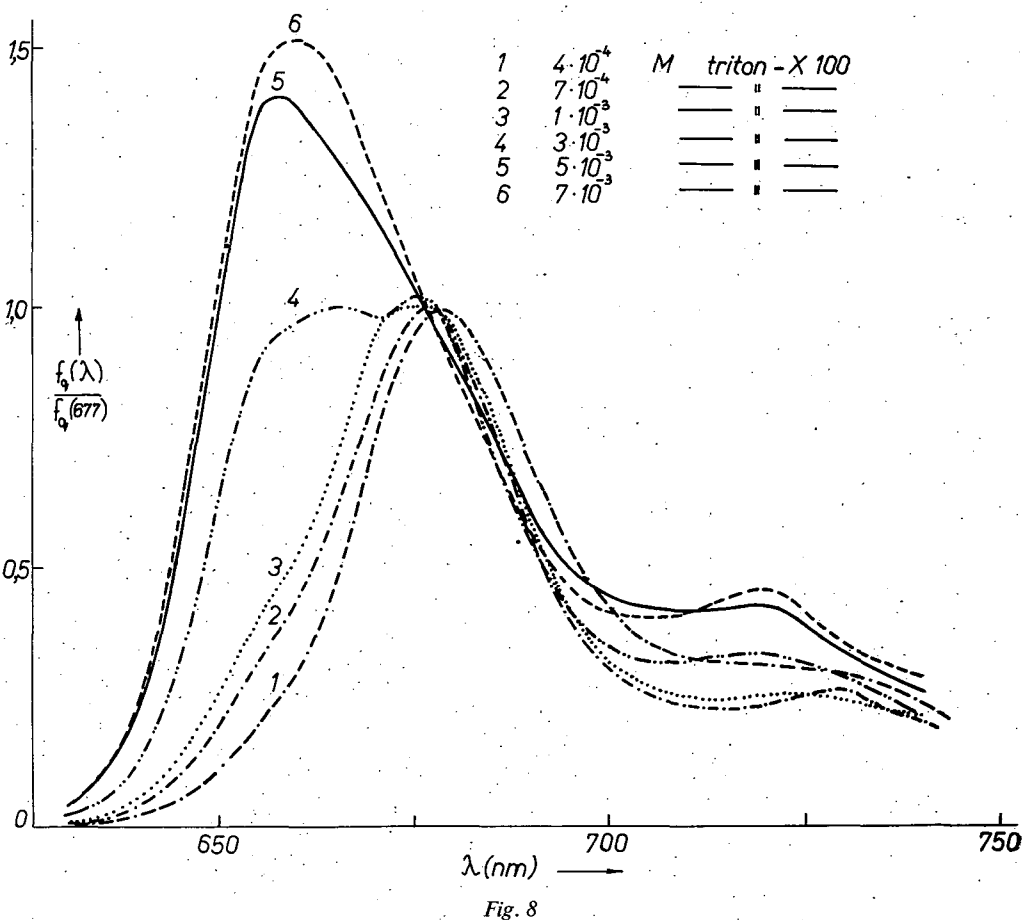
d = distance of dye molecules within a micella, in Å.

The numbers belonging to the optimum transfer are underlined (see text).

This is probably explained by a higher probability of transfer from Th due to the greater number of acceptors.

After the properties of organic dyestuff—detergent systems had been clarified, the study of photosynthetic pigment—detergent systems (especially the migration of energy) was carried out. In this model, since plant pigments are present, the *in vivo* properties of the chloroplast are much better approximated. Because of the presence of the LS^- ion, the chlorophylls could not be incorporated into SLS micellar solutions; triton-X100 detergent, widely used in photochemical investigations of chlorophylls, was applied. The optical properties of chlorophyll—triton—X100 solutions prepared according to the usual methods (e.g. [34, 35]), were found to be unstable, especially at higher pigment concentrations. A method of preparation of pigment detergent solutions with stable spectral properties was therefore elaborated [37].

The absorption and fluorescence (fluorescence spectrum, fluorescence excitation spectrum, degree of polarization and yield of fluorescence) of chlorophyll-b. and



chlorophyll-a mixtures and of mixtures of lutein and chlorophyll-a were measured in detergent solutions as functions of the pigment concentration and the temperature. From the results of these measurements conclusions were drawn about the transfer of energy from chlorophyll-b and lutein to chlorophyll-a.

The relative fluorescence spectra of $6 \cdot 10^{-6}$ M equimolar mixtures of chlorophyll-a and chlorophyll-b are shown in Fig. 8 with excitation at the absorption maximum of chlorophyll-b (466 nm), where the absorption of chlorophyll-a is negligible. The efficiency of energy transfer depends highly on the detergent concentration. Based upon the quenching of the fluorescence of the acceptor (chlorophyll-a) the effectivity of energy transfer from chlorophyll-b to chlorophyll-a was calculated [38]. In acetone solution the effectivity was 0.04, and in micellar solutions with triton concentrations above CMC 0.87; 0.78; 0.62; 0.38 and 0.15, according to the concentrations shown in Fig. 8. These data show a very effective transfer of energy in chlorophyll detergent systems even at small pigment concentrations, and especially at low detergent concentrations.

The absorption spectrum of an equimolar lutein—chlorophyll mixture in $3 \cdot 10^{-4}$ M triton, and the fluorescence excitation spectra of chlorophyll-a and the mixture observed at the maximum of fluorescence of chlorophyll-a (680 nm) are shown in Fig. 9. The effectivity of the energy transfer from lutein to chlorophyll-a

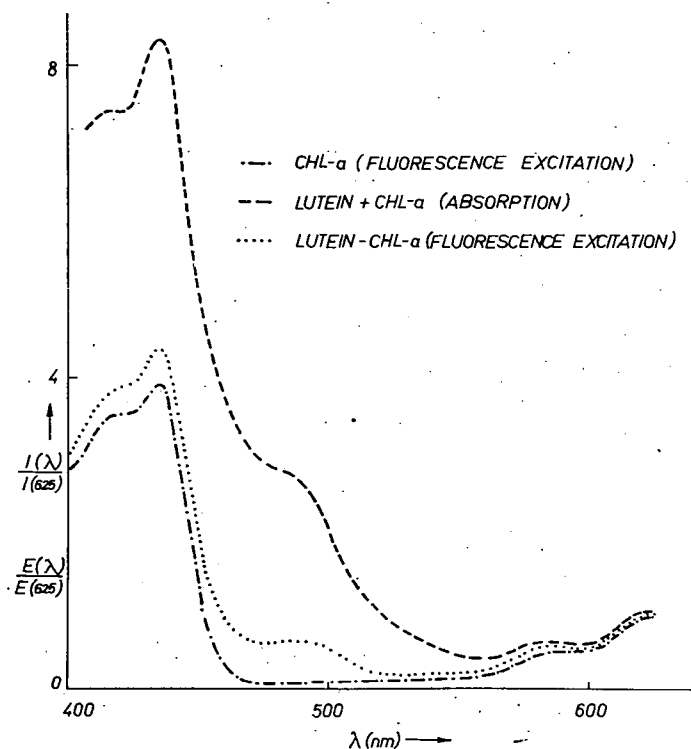


Fig. 9

was calculated according to [39]. The maximum effectivity was also found at small detergent concentrations, but it never exceeded 0.25.

We assume that the role of the detergent in the transfer of energy is twofold: the detergent micelles ensure a high local concentration of pigments, promoting the transfer, and they render possible an oriented incorporation of the pigment into a structure, also favouring transfer.

References

- [1] Govindjee, P. Mohanty: *Fluorescence News* **6**, 1 (1971).
- [2] French, C. S.: *Photosynthetica* **3**, 94 (1969).
- [3] Goedheer, J. C.: *Ann. Rev. Plant. Physiol.* **23**, 87 (1972).
- [4] Rabinowitch, E.: *Photosynthesis and Related Processes*, Vol. I and II. 1—2 (1951) and (1956). Interscience Publ. New York.
- [5] Krasnovsky, A. A., G. P. Brin: *DAN SSSR* **63**, 163 (1948).
- [6] French, C. S. and coworkers: *Carnegie Inst. Year Book*. Volumes 56—71 from (1957) to (1972).
- [7] Thomas, J. B.: *Biochim. Biophys. Acta* **59**, 202 (1962).
- [8] Smith, J. H. C., C. S. French: *Ann. Rev. Plant. Physiol.* **14**, 181 (1963).
- [9] French, C. S., J. S. Brown, M. C. Lawrence: *Plant Physiol.* **49**, 421 (1972).
- [10] Guljaev, B. A., F. F. Litvin: *Biofizika*, Moscow, **15**, 670 (1969).
- [11] Litvin, F. F., B. A. Guljaev, V. A. Sineschekov: *DAN SSSR* **199**, 1428 (1971).
- [12] Cederstrand, C. N., E. Rabinowitch, Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **126**, 1 (1966).
- [13] French, C. S., J. S. Brown: *Carnegie Inst. Year Book*. Vol. 71. from 1971—1972, p. 198 (1972).
- [14] Hemming, I. V., C. S. French: *Carnegie Inst. Year Book*. Vol. 71. from 1971—1972. p. 196 (1972).
- [15] French, C. S., J. S. Brown, L. Prager, M. C. Lawrence: *Ibid.* Vol. 67. p. 536 (1969).
- [16] Seely, G. R., R. G. Jensen: *Spectrochimica Acta* **21**, 1847 (1965).
- [17] Seely, G. R.: II. Int. Congress on Photosynthesis Res. Stresa, Italy, June 24—29. p. 70. (1971).
- [18] Borisov, A. Yu., Z. G. Fetisova: *Mol. Biol.* **5**, 509 (1971).
- [19] Das, M., E. Rabinowitch, L. Szalay, G. Papageorgiou: *J. Phys. Chem.* **71**, 3543 (1967).
- [20] Rabinowitch, E., Govindjee: *Photosynthesis*, John Wiley and Sons, Inc. New York, p. 119 (1969).
- [21] Szalay, L., E. Rabinowitch, N. R. Murty, Govindjee: *Biophys. J.* **7**, 137 (1967).
- [22] Das, M., E. Rabinowitch, L. Szalay: *Biophys. J.* **8**, 1131 (1968).
- [23] Raafat, A., J. Gauss, L. Szalay, I. Horváth: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **4**, 403 (1969).
- [24] Horváth, I., L. Szalay, K. Szász, A. Raafat: *Ibid.* (in press).
- [25] Paillotin, G.: *J. Theor. Biol.* **36**, 223 (1972).
- [26] Emerson, R., W. Arnold: *J. Gen. Physiol.* **16**, 191 (1932).
- [27] Farkas, G.: *Növényi anyagcsere-élettan* (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.)
- [28] Harkins, W. D., R. W. Mattoon, M. L. Corrin: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 220 (1946).
- [29] McBain, G. S.: "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts" (Hermann et Cie, Paris, 1936.)
- [30] Stigler, D.: *J. Phys. Chem.* **68**, 3603 (1964).
- [31] Rózsa, Zs.: *Dissertation*, Szeged, 1973.
- [32] Hevesi, J., E. Bálint, E. Lehoczki: *Acta Phys. Polon. A* **38**, 829 (1970).
- [33] Lehoczki, E.: *Dissertation*, Szeged, 1971.
- [34] Massini, P., G. Voorn: *Biochim. Biophys. Acta* **153**, 589 (1968).
- [35] Zenkevich E. J., A. P. Losev, G. P. Gurinovich: *Mol. Biol. SSSR*, **6**, 824 (1972).
- [36] Lehoczki, E., K. Csatorday, L. Szalay: XIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Tallinn, Abstracts 1973.
- [37] Szabad, J., E. Lehoczki, L. Szalay, K. Csatorday: (to be published).
- [38] Bauer, R., L. Szalay, E. Tombácz: *Biophys. J.* **12**, 731 (1972).
- [39] Strauss, G., M. T. Tien: *Photochem. Photobiol.* **17**, 425 (1973).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОСИНТЕЗ

Л. Салаи, Я. Хевеши и Э. Лехочки

Обсуждается обоснованность существования форм хлорофилла с полушириной полосы поглощения 10—12 нм полученных методом гауссовского анализа красной полосы поглощения зеленых растений. Главные трудности связанные существованием таких форм и разложением спектров следующие:

1. Поскольку гауссовские компоненты расположены очень близко друг к другу разложение полосы поглощения является более менее самовольным.

2. При низких температур расположение компонентов более четко видно, однако могут появляться специфические низкотемпературные формы несуществующие при комнатной температуре.

3. Настоящий вид полосы не является гауссовским.

4. Поскольку полосы различных форм хлорофилла расположены очень близко, перекрывающие колебательные полосы могут приводить к ошибкам в анализе.

5. В растворах полуширины красных полос без исключения составляет 16—23 нм, намного больше значения 10—12 нм данного для нескольких *in vivo* форм.

На основе данных флуоресценции предполагается признать двух-трех главных и несколько побочных (низкие концентрации) форм обладающих реальной полушириной полосы поглощения.

Мицеллярные растворы детергента (натрий-лаурилсульфата) содержащие тионин, метиленовый голубой, родамин 6Ж и их смесей исследовалось как модельная система фотосинтетической единицы. Спектры поглощения и флуоресценции показывают наличие как мономерной и агрегированных форм, так и комплекса красителя-детергента выше названных красителей, а также перенос возбуждающей энергии в этих системах. Эффективность передачи энергии достигает максимум если в мицеллах находится в среднем 12—20 молекул красителей и среднее расстояние между которыми составляет 25—40 Å.

Фотосинтетические пигменты растений (хлорофилл-а, хлорофилл-в и лютеин) можно встроить в мицеллы тритона-X100. Обсуждается миграции возбуждающей энергии в такой модельной системе с хлорофилла-в на хлорофилл-а и с лютеина на хлорофилл-а.

ON FIRST ORDER COHERENCE OF THE RADIATION OF A DYE-LASER

By

L. VIZE, F. PINTÉR and L. GÁTI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

The first order (space) coherence of a pulse dye-laser with rhodamine 6G solved in ethanol as active material has been determined as a function of the energy of the lines (bands) of the spectrum of the laser pulse. The degrees of coherence first steeply increase, then slowly decrease.

Examining the coherence spectrum of a pulse dye-laser, it has been found that the half-width of the individual lines are 10^{-2} Å or smaller, while the degree of space coherence is nearly zero.

For characterizing the coherence of the electromagnetic radiation field (EMRF), correlation functions of different order [1—4] are used. If the EMRF is comparatively strong and of not too high frequency, the degree of coherence of the field, of first order according to GLAUBERS definition, can be determined from the intensity distribution of the interference pattern obtained with an interferometer of YOUNG-type (Y), with the formula [5—6]

$$|\gamma_{12}| = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \cdot \frac{I^{(1)}(Q) + I^{(2)}(Q)}{2\sqrt{I^{(1)}(Q)}\sqrt{I^{(2)}(Q)}}, \quad (1)$$

where $(I_{\max} - I_{\min})/(I_{\max} + I_{\min})$ is the visibility of the interference fringes; $I^{(1)}(Q)$ and $I^{(2)}(Q)$ are the light intensities which could be measured in the point Q of the screen on which the interference pattern is formed, if only one of the pinholes (1) and (2), respectively, were open.

Experimental arrangement and method of measurement

As the spectrum of the EMRF produced by the dye-laser (DL) under investigation consists of several hundreds of lines, in building up our arrangement we first had to determine the sequence of the Young-interferometer (Y) and of the spectrograph (S) of Steinheil-type. If this sequence is DL, Y, S and the straight line determined by the two pinholes of the Young-interferometer is parallel to the entrance slit of the spectrograph, then the narrow band cut out by the slit from the fringes perpendicular to the slit will be resolved by S according to wavelength. Such a system of fringes, a "coherence spectrum", is shown in Fig. 1.

A diagram of our arrangement is shown in Fig. 2. The cylindrical glass cell C containing the active dye solution was 10 cm long and of 0.8 cm inner diameter. L_1 and L_2 were Xe flash lamps type IFP—800, receiving the power supply from a

condensor of 10 μF capacity loaded to 4–6 kV. The resonator consisted of the mirrors M_1 of 500 cm curvature radius, and of the plane mirror M_2 , with reflection coefficients of 70% and 99%, respectively. The pinholes of the interferometer Y , reflected by the glass plate G were photographed by the camera CA to give blackenings, from which the light intensities $I^{(1)}(Q)$ and $I^{(2)}(Q)$, respectively, could be determined. Y consisted of a thin aluminium plate with two pinholes of 0.002 cm diameter, the distance between their centres being 0.01 cm. The lengths l_1 , l_2 , l_3 were 40 cm, 100 cm, 15 cm, respectively; l_2 and l_3 were chosen on the basis of trial measurements. According to these, the visibility of the fringes did not show significant changes and increased only slightly with l_2 gradually decreasing down to 1 cm. As the intensity of the light of the flash lamps passing through M_2 had to be decreased, l_2 was chosen to 100 cm.

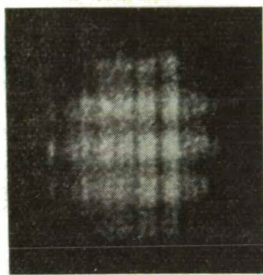


Fig. 1

An ORWO (Wolfen) film of 27 DIN sensitivity was used as detector and its blackening determined with a Zeiss photometer. To permit to conclude from the blackening to the intensity and the energy, the film was calibrated. The calibration was made with a lamp giving a flash commensurable with the half-width in time of the laser pulse.

For calculating γ on the basis of Eq. (1), our field must be quasimonochromatic. As the condition of quasimonochromaticity consists in the mean half-width $\Delta\nu$ of the beam being much less than its mean frequency $\bar{\nu}$ and the spectrum of the DL consisting of separate lines, a series of degrees of coherence according to frequency ν can be associated with each pulse. The dispersion of the spectrograph used was 12 $\text{\AA}/\text{mm}$ and 2 $\text{\AA}/\text{mm}$, respectively, in the spectral range employed. The width of the spectrum photographed from the laser pulse was about 20 \AA . The photometer used enabled us to divide this interval of 20 \AA into about 20 or 1000 parts, respectively, the halfwidth of each band being less than 1 \AA or 0.02 \AA , respectively. Thus a series of the degree of coherence, ordered according to wavelength, could be coordinated to each pulse.

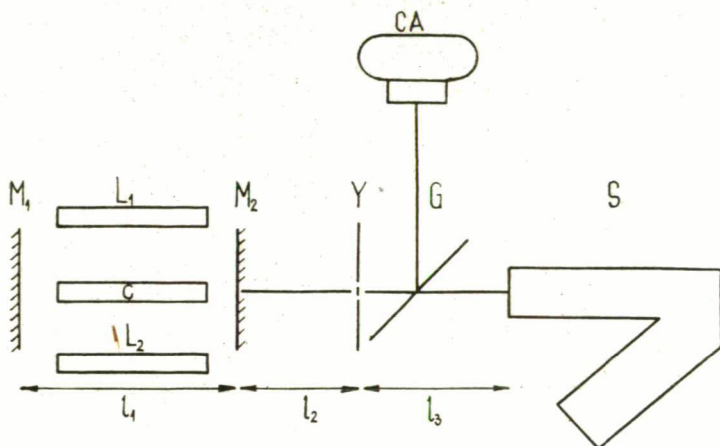


Fig. 2

Results of measurements

Using the arrangement and method described, we determined the coherence spectra of the EMRF produced by our dye-laser in the axis of the laser beams. As active dye, different concentrations of rhodamine 6 G solved in ethanol were used, with 6% acetic acid added.

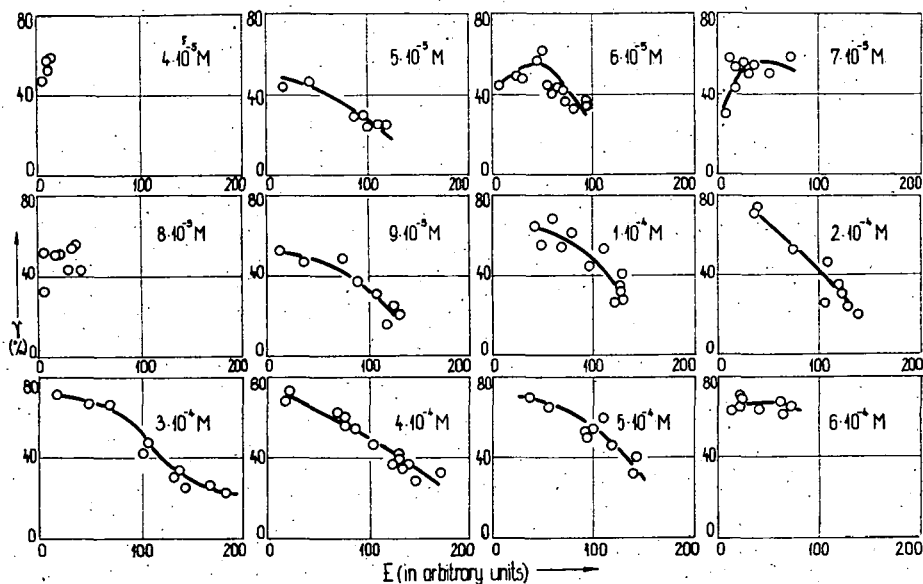


Fig. 3

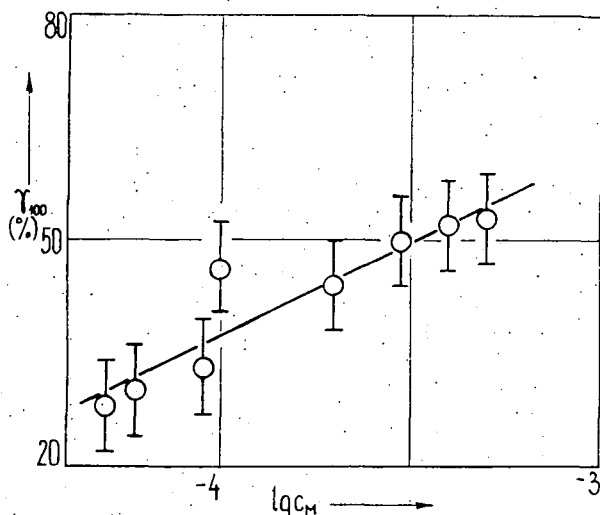


Fig. 4

Arranging the degrees of coherence for the same concentration according to the band energies, the curves shown in Fig. 3 are obtained. According to our measurements, the dependence of γ on the band energy E for a given concentration is described by a function steeply increasing in the range of small energies, then monotonously decreasing after a not too sharp maximum.

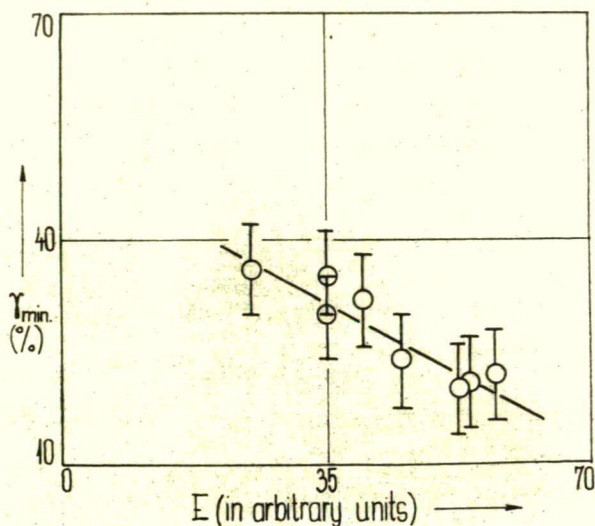


Fig. 5

γ_{100} as a function of concentration is plotted in Fig. 4, where γ_{100} is the degree of coherence pertaining to 100 units of band energy. The degrees of coherence of the decreasing sections pertaining to constant band energies show a monotonous increase as a function of concentration in the given concentration range.

In Fig. 5 γ_{min} as a function of the total energy of the pulse is shown, here γ_{min} is the minimum of the degree of coherence for the given concentration. The minima of the degree of coherence of the same decreasing range decrease monotonously when plotted as a function of the total energy of the laser beam.



Fig. 6

Fig. 6 shows the coherence spectrum of a dye-laser, measured with a spectrograph of 2 Å/mm dispersion. The halfwidths of lines are about 10^{-2} Å, the degree of coherence is nearly zero at intensive lines, thus the low degree of coherence can not be attributed to the line-width.

Further measurements in this fields are in course.

References

- [1] *Glauber, R. J.*: Phys. Rev. **130**, 2529 (1963).
- [2] *Glauber, R. J.*: Phys. Rev. **131**, 2766 (1963).
- [3] *Wolf, E.*: Nuovo Cimento **12**, 884 (1954).
- [4] *Wolf, E.*: Proceedings of the Symposium on Optical Masers (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963).
- [5] *Mandel, L., E. Wolf*: Rev. Mod. Phys. **37**, 231 (1965).
- [6] *Born, M., E. Wolf*: Principles of Optics (Pergamon Press, 1959, p. 503).

О КОГЕРЕНТНОСТИ ПЕРВОГО РОДА ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЕ

Л. Визе, Ф. Пинтер и Л. Гати

Определена зависимость когерентности (пространственной) первого рода излучения импульсного лазера на красителе родамин 6Ж в этиловом спирте от энергии отдельных линий (полос) в спектре излучения. С ростом энергии полос, степень когерентности сначала быстро увеличивается, а затем медленно уменьшается. Из спектра когерентности получилась, что полуширина отдельных линий порядка 10^{-2} Å или меньше, в то же время степень пространственной когерентности приблизительно равна нулю.

ВЛИЯНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕНЕРИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Э. ФАРКАШ, Л. КОЗМА, Ф. ПИНТЕР

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, Сегед

Экспериментально показано, что продукты фотореакции, полученные интенсивной оптической накачкой в резонаторе и антистоксовым возбуждением He—Ne лазером, обладают идентичными люминесцентными характеристиками. Наблюдали эффект регенерации продуктов фотораспада. Экспериментальные данные анализировались методом Аленцева.

Наши ранние исследования показали, что потери в лазерах на красителях в основном вызваны продуктами фотореакции. В работе [1] было показано, что во время генерации появляются такие продукты в растворах, которые увеличивают коэффициент поглощения в длинноволновой части основной полосы поглощения, где происходит процесс генерации. Было установлено, что это увеличение коэффициента поглощения увеличивает порог генерации и уменьшает коэффициент усиления, вследствие чего уменьшается и мощность лазера. В работе [2] показали, что фотоустойчивость раствора — которая влияет на мощность генерации — сильно зависит от строения молекул красителей.

Для выяснения влияния интенсивного облучения Эрикссон [3] проводил исследования. Он показал, что при облучении He-Ne лазером или лазером на красителях в случае красителя родамина 6Ж в спектре люминесценции появляется новая красная полоса. Из температурной и концентрационной зависимостей красной полосы люминесценции, далее из присутствия тритона X—100, который предотвращает димеризацию, получилось, что эта красная люминесценция не связана димеризацией. Так как интенсивность красной полосы люминесценции линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, а время жизни возбуждённого состояния порядка наносекунд, поэтому процессы двухфотонного возбуждения и возбуждения на триплетное состояние можно исключить. Эрикссон проводил расчёты с предположением антистоксового — так называемого термического — поглощения. Эти не полностью подтверждённые предположения находятся в противоречии с экспериментальными результатами. Получилось, что в случае возбуждения далёкой антистоксовой области квантовый выход люминесценции основного красителя, в противоречии с законом Вавилова, не падает.

Мы исследовали формы спектров люминесценции некоторых красителей в случае стоксового и антистоксового возбуждений. Рис. 1 показывает спектры люминесценции красителей, растворённых в этиловом спирте при концентрации $c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В случае магдальской красной и родамина 6Ж при возбуждении газовым лазером на He-Ne мощностью 1 мвт в антистоксовой

области появляется основная нормальная полоса люминесценции с малой интенсивностью, и близко к этой, приблизительно с такой же интенсивностью, наблюдается одна вторичная полоса излучения в длинноволновой области. В случае родамина В интенсивность красной полосы меньше, однако хорошо наблюдается, но у раствора крезил-фиолетового, где возбуждение осуществляется He-Ne лазером в близкой антистоксовой области, длинноволновая полоса люминесценции не наблюдается. У всех спектров влияние вторичного поглощения было учтено. У всех спектров видно, что основная полоса люми-

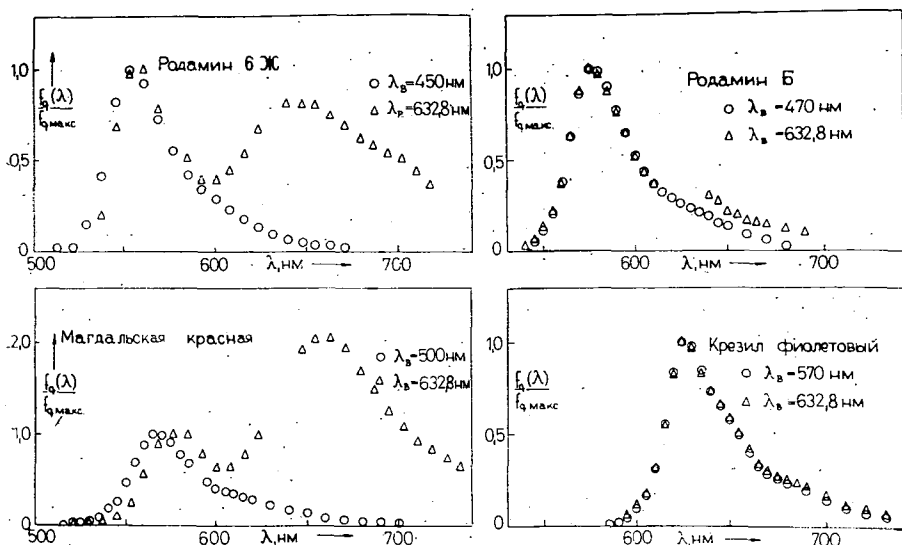


Рис. 1

несценции, кроме магдалевской красной, при возбуждении вышеуказанными способами не отличается. В последнем случае сильное перекрытие интенсивной длинноволновой полосой даёт смещение основной полосы люминесценции. Кажется, что независимо от положения основных полос люминесценции максимумы длинноволновых полос лежат около 650 нм. Важно отметить, что в случае водных растворов этих же красителей длинноволновая люминесценция не наблюдается.

Мы подробные исследования провели для красителя родамина 6Ж ($c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), растворенного в этиловом спирте, для сравнения свойств продуктов фотораспада при сильных накачках и центров люминесценции в случае возбуждения He-Ne лазером. После нескольких импульсов накачки определили спектры люминесценции при вышеуказанных двух длинноволновых возбуждениях. В случае стоксового возбуждения ($\lambda_B = 450$ нм) не наблюдается никакого изменения в основной полосе люминесценции. Однако при возбуждении газовым лазером наблюдалась интенсивная длинноволновая полоса, интенсивность которой в зависимости от времени после возбуждения уменьшалась. Кривые 1—3 на рис. 2, в зависимости от времени после накачки, по-

казывают измеренные спектры, кривая 4 показывает такой спектр люминесценции, который был возбуждён в антистоксовой области без накачки. Кривая 5 показывает спектр люминесценции стоковым возбуждением. Видно, что после некоторого времени ход спектров люминесценции с накачкой и без накачки при возбуждении в антистоксовой области близкие друг к другу. Из этого следует, что часть продуктов фотореакции вернётся в состояние, в котором находилась до накачки. На это указывает и тот факт, что такой раствор, который после нескольких импульсов накачки уже не генерирует, после нескольких дней опять способен генерировать.

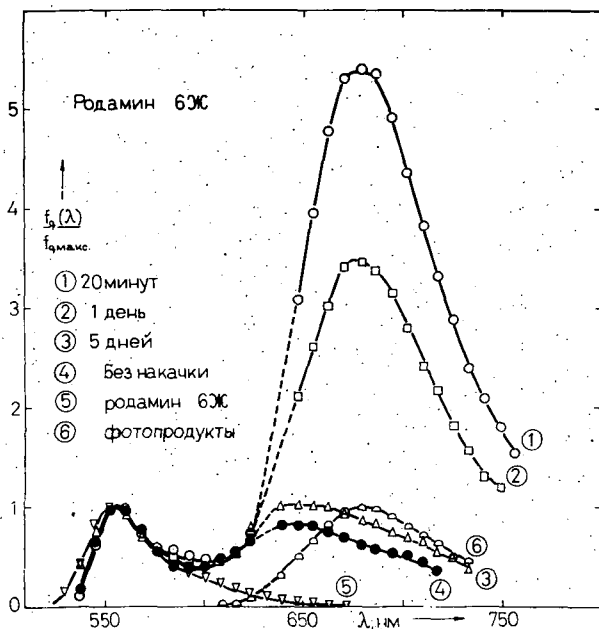


Рис. 2

С предположением, что сложный спектр люминесценции при длинноволновом возбуждении является не что иным чем сумма спектров люминесценции основных молекул и продуктов фотореакции, мы определили форму спектра люминесценции (кривая 6) продуктов фотореакции, которая видно на рис. 2. Эти результаты получились как средние значения из четырёх различных по интенсивности полос.

Из этих данных следует, что при возбуждении когерентным газовым лазером относительно малой мощности получают такие же продукты фотореакции с такими же свойствами, как и в случаях интенсивной накачки и генерации. Разница есть только в количестве продуктов фотореакции.

Влияние изменения спектра поглощения в длинноволновой области при интенсивной накачке было показано в работе [1]. Увеличение коэффициента поглощения в далёкой антистоксовой области связано с поглощением продуктов фотореакции. Можно предположить, что спектр поглощения раствора

при интенсивной накачке можно представить в виде суммы основного спектра поглощения и спектра поглощения продуктов фотореакции. Спектры поглощения растворов с различной степенью фотореакции можно описать следующим образом

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\lambda) &= \varepsilon_1(\lambda) + \varepsilon_2(\lambda), \\ \varepsilon^*(\lambda) &= a_1 \varepsilon_1(\lambda) + a_2 \varepsilon_2(\lambda),\end{aligned}\quad (1)$$

где $\varepsilon_1(\lambda)$ — основной спектр поглощения, $\varepsilon_2(\lambda)$ — спектр поглощения продуктов фотореакции. На основе метода Аленцева с помощью отношения спектров $\varepsilon'(\lambda)$ и $\varepsilon^*(\lambda)$ можно определить константы a_1 и a_2 . Рис. 3 показывает отношение $\varepsilon'(\lambda)/\varepsilon^*(\lambda)$, где $\varepsilon'(\lambda)$ означает коэффициент экстинкции без накачки, а $\varepsilon^*(\lambda)$ — после нескольких импульсов накачки. Из кривой получается, что $a_1 \cong 1$, что означает, что продукты фотореакции не изменяют форму спектра поглощения красителей в стоксовой области основной полосы поглощения. Из длинно-

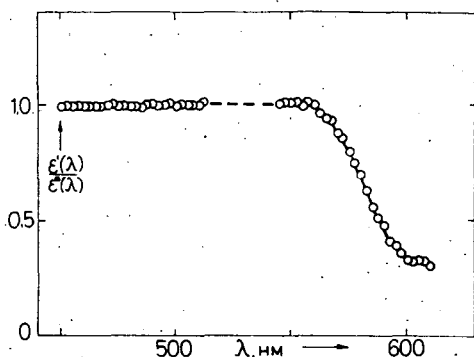


Рис. 3

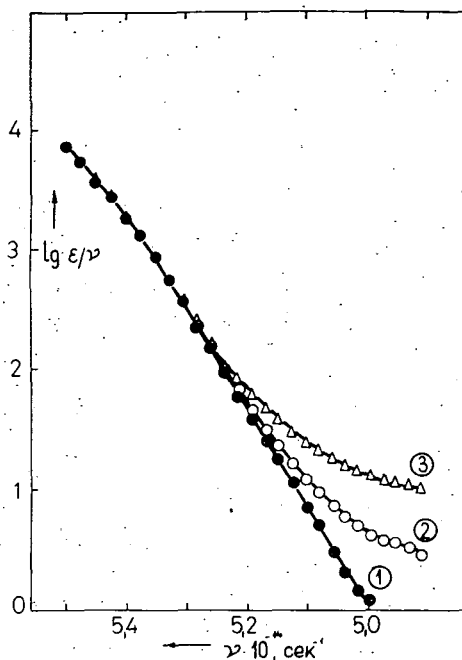


Рис. 4

волновой почти постоянной. части кривой можно определить хорошим приближением значение константы $a_2 (\cong 3,12)$, где погрешность измерения даёт относительно большую ошибку, и поэтому ошибка в определении $\varepsilon_2(\lambda)$ тоже большая. На основе формул (1) мы определили спектр $\varepsilon_1(\lambda)$, который по нашим предположениям соответствует спектрам поглощения родамина 6Ж. На рис. 4

кривая 1 показывает в полулогарифмическом масштабе значения $\lg \frac{\varepsilon_1}{\nu}$. Видно, что кривая $\lg \frac{\varepsilon_1}{\nu}$ в области исследования даёт прямую линию в соответствии с ранними результатами спектров поглощения чистых растворов. Значения $\lg \frac{\varepsilon^*}{\nu}$ (кривая 3) в длинноволновой области отклоняются от линейного хода. Это является следствием существования полосы поглощения продуктов фото-

реакции. Кривая 2 на рис. 4 показывает значения $\lg \frac{\epsilon'}{\nu}$, рассчитанные на основе спектра поглощения раствора без накачки, измеренного стандартным спектрофотометром. И в этом случае в длинноволновой области тоже можно наблюдать отклонение от линейного хода. Из этого следует, что уже в случае измерения поглощения появляется поглощение продуктов фотореакции. Анализ этих данных показывает, что максимум спектра находится в области спектра поглощения родамина 6Ж.

Мы проводили исследования о влиянии продуктов фотореакции на ход функции квантового выхода в антистоксовой области в спиртных растворах родамина В и родамина 6Ж. В случае непосредственного измерения квантового выхода при возбуждении светом He—Ne лазера возникли такие трудности, которые увеличивали погрешность измерения до 20%. Результаты, полученные таким методом — которые ещё нельзя считать законченными — показывают, что уменьшение квантового выхода основной полосы люминесценции при таком антистоксовом возбуждении по сравнению со стоксовым возбуждением уменьшается настолько, как уже раньше получилось при экстраполяции кривых квантового выхода.

Для исследования хода функции квантового выхода мы рассмотрели отношение спектра молекул родамина 6Ж $\epsilon_1(\lambda)$ и значения $\epsilon'(\lambda)$, измеренные спектрофотометром. Очевидно, если значения $\epsilon_1(\lambda)$ относятся к активным переходам, тогда отношение $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$ должна совпадать с функцией относительного квантового выхода $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$. Но так как в действительности $\epsilon_1(\lambda)$ содержит и неактивное поглощение молекул родамина 6Ж, в антистоксовой области функция $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$ должна спадать быстрее чем отношение $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$. На рис. 5 показаны те кривые, ход которых является одинаковым в стоксовой области. Резкое уменьшение кривых $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$ и $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$ имеет место при одинаковых длинах волн, и кривые идут вместе до 580 нм. В области более длинных волн ходы кривых противоречивы, как это можно было ожидать. Причина этого может быть то, что при измерении квантового выхода мы наблюдаем свет, испускаемый в длинноволновой области спектра люминесценции, и продукты фотореакции сильно поглощают при возбуждении светом, длина волны которого больше 580 нм, и так увеличивается наблюдаемая интенсивность света. При измерении квантового выхода следует обратить особое внимание на этот эффект.

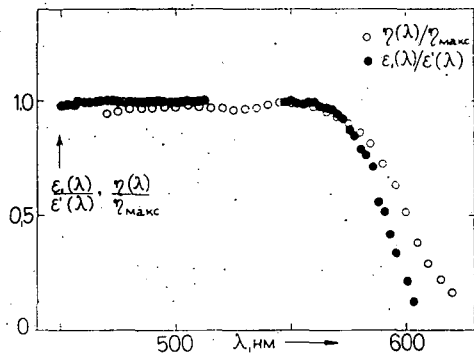


Рис. 5

Для более тонкого анализа связи между уменьшением антистоксового квантового выхода и фотореакции мы проводим дальнейшие измерения. Например, детальные исследования ведутся на водных растворах вышеуказанных красителей, в которых не образуются люминесцентные продукты фотореакции.

Литература

- [1] Пинтер Ф., И. Кечкёмети, Э. Фаркаш, Л. Козма: ЖПС 19, 246 (1973).
- [2] Ануфрик С. С., Ю. Д. Бутько, В. Ф. Воронин, Г. Р. Гиневич, В. А. Мостовников: Тезисы докладов. VI. Всесоюзная конференция по нелинейной оптике. Минск, 1972. стр. 79.
- [3] Erickson, L. E.: J. Luminescence 5, 1 (1972).

EFFECT OF PHOTODECOMPOSITION ON LASER PARAMETERS
OF SOLUTIONS*E. Farkas, L. Kozma, F. Pintér*

It was demonstrated that the products of photoreaction, produced in laser resonators by intensive optical pumping, and those obtained by anti-Stokes excitation in a He—Ne laser have the same luminescence properties. Regeneration of the products of photoreduction was observed. The experimental data were analysed with Alencev's method.

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И. КЕЧКЕМЕТИ, Л. КОЗМА

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа Сегед

Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований, направленных на перестройку генерации и увеличение мощности лазеров на растворах органических красителей при ламповой накачке. Обзорная статья базируется на тех результатах, которые получились в Сегедском университете. В качестве активной среды использовались родаминовые красители, для которых показана возможность перестройки в широкой спектральной области путём изменения концентрации и методом авторов. Экспериментальные результаты трактуются на основе теоретических формул. Показано, что, используя для расчётов люминесцентные характеристики растворов, результаты теоретических расчётов и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой.

Для увеличения мощности генерации использовали смесь двух и отдельно генерирующих красителей. При оптимальной концентрации компонент мощность лазера увеличивалась больше чем в два раза. Область перестройки генерации значительно уширяется при использовании в качестве активной среды смешанных растворов. Так как до сих пор точно не ясно, какую роль играют разные виды переноса энергии, авторы, анализируя свои и литературные результаты, направили особое внимание на те процессы, которые надо учитывать при разработке теории генерации на смешанных растворах.

В докладе приведены результаты исследований для выяснения влияния фотораспада на генерационные и люминесцентные характеристики растворов органических красителей

В области исследования лазеров на органических красителях произошло весьма быстрое развитие. Это развитие дало новые возможности для исследования физических процессов, происходящих в лазерах, и для промышленного и научного использования ОКГ. Помимо быстрого развития остался целый ряд ещё невыясненных проблем, связанные с более тонкой интерпретацией работы ОКГ. В настоящее время ещё нет общей теории, которая, исходя из законов поглощения и излучения света и из свойств резонаторов, описала бы физические процессы, происходящие в различных активных средах, и дала бы все параметры лазеров как функции других измеримых величин (напр. спектрофотометрических характеристик раствора и параметров резонаторов).

Исследования, начатые в 1968-ом году в институте экспериментальной физики университета им. А. Йожефа и ведущиеся с 1970-ого года согласно соглашению о сотрудничестве с ИФ АН БССР, посвящены экспериментальному и теоретическому исследованию внутренних процессов, происходящих в лазерах с импульсной оптической накачкой, работающих в квазистационарном режиме, с целью определения параметров ОКГ через люминесцентные характеристики и параметры резонаторов.

Проведенные нами исследования можно разделить на две группы, а именно перестройка генерации и исследование генерации смешанных растворов.

Исследования ОКГ связали с экспериментальным исследованием люминесцентных свойств активных растворов и с теоретическим изучением генерации. Мы также изучили неактивное поглощение, происходящее в растворах красителей, и его влияние на параметры генерации. Кроме того мы провели исследования по отношению того, с какой точностью можно рассчитать параметры ОКГ из люминесцентных характеристик с помощью полученной нами аналитической формулы.

В данной работе мы приводим полученные нами результаты.

Экспериментальные методы

Конструкция созданного нами резонатора лазера являлась стандартным (рис. 1). Резонатор с базисной длиной 18—25 см имел многослойные диэлектрические плоскопараллельные зеркала. Коэффициенты отражения зеркал были 99,5% и 60—90% в диапазоне генерации. Накачка была осуществлена с помощью двух последовательно включенных импульсных ламп типа ИФП 800, 1200, или 2000, которые были расположены в цилиндрическом или эллиптическом

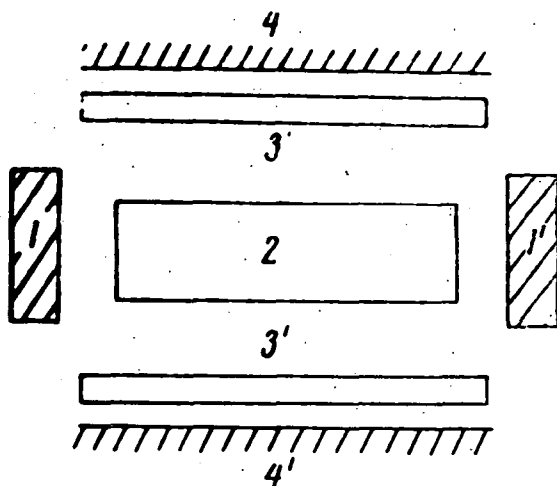


Рис. 1

отражателе. Питание ламп было осуществлено с помощью импульсных конденсаторов ёмкостью 3—20 мкф, которые были заряжены до напряжения 5—20 кВ, а зажигание производилось разрядником. Внутренний диаметр цилиндрических кювет, содержащих активный раствор и изготовленных из обычного или пропускающего ультрафиолетовое излучение стекла, был 3—8 мм, а длина кювет в зависимости от расстояния между электродами импульсных ламп составляла 80—120 мм.

Исследования, проведенные нами раньше, показали, что способ заполнения жидкостью, время между генерацией и заполнением и небольшие откло-

нения напряжения на конденсаторе в моменте зажигания могут вызывать большой разброс параметров ОКГ (особенно энергии излучения). Поэтому мы построили автоматическую установку, которая позволяла точно установить период повторения генерации так, что отклонение от заданного напряжения на конденсаторе в моменте генерации было меньше 0,5%. Выходные краны кюветы соединены через насос с сосудом емкостью 150 см³, который наполнен активным раствором. Насос управляется автоматически так, что после генерации всегда то же самое количество раствора проходило через кювету. Разброс энергии накачки не превышает 1% в одной партии измерения, которая состоит из 30 измерений. Т. о. мы достигли относительно высокую повторяемость излучения ОКГ.

Для измерения энергии излучения лазера использовали разработанный нами калориметр, [1], схема которого приведена на рис. 2. Внутри цилиндра *C*, где давление воздуха 10 мм рт. ст., расположен золотой закрытый цилиндр *H*, вес которого 1—2 г, а толщина стенок 0,01 мм, так, что отверстие с диаметром 2 мм на основании золотого цилиндра и фокальная точка линзы *L* совпали. Линза фокусирует падающий на её пучёк света ОКГ внутри цилиндра *H*, в котором излучение полностью поглощается и вызывает нагревание золота. Рост температуры, который пропорционален поглощённой энергии, измеряется с помощью последовательно включённых термоэлементов *T*. Калибровку термоэлементов мы проводили двумя способами: конденсатор с известной ёмкостью зарядили до известных значений напряжения и разрядили через сопротивление *R*, смонтированное внутри цилиндра и определили т. о. связь между накопленной энергией и термо—э. д. с. Калибровку проводили далее с помощью источника света, излучающий известный световой поток. Два способа калибровки показывали хорошее согласие между собой. Такой калориметр имеет несколько преимуществ по сравнению с другими, работающими по такому же принципу. В цилиндре *H*, который рассматривается как чёрное тело, излучение лазера полностью поглощается, из-за маленькой массы чувствительность высокая (энергию 10^{-4} дж ещё хорошо можно измерять), золото, находящееся в вакууме, не претерпевает такие изменения, которые со временем изменили бы поглощающую способность или массу измеряющей части.

Спектр излучения ОКГ мы измеряли с помощью дисперсионного спектрографа типа ДСФ-8, а за временным изменением накачки и генерации следили с помощью фотоэлемента типа ФЭК-15 или типа АС-90 и с помощью широкополосного осциллооскопа. Время нарастания фронта накачивающего импульса и время импульса излучения ОКГ были 0,5 мксек и 3 мксек. Мощность лазера в импульсе достигла 100 квт.

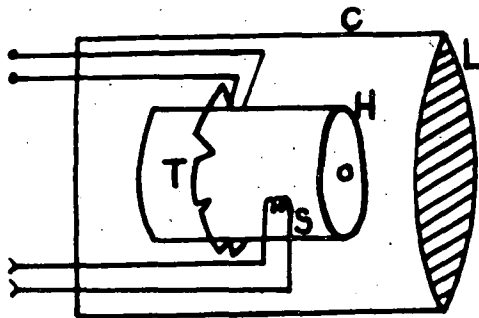


Рис. 2

Исследование перестройки генерации

Важнейшее преимущество ОКГ на растворах красителей по сравнению с другими заключается в том, что возможно непрерывно перестроить длину волны генерации в широком диапазоне так, что при этом выходная мощность существенно не меняется. Первые полученные нами экспериментальные данные о зависимости центральной длины волны генерации от концентрации красителя родамина 6Ж в этиловом спирте показаны на рис. 3 [2]. Повышение концентрации на порядок вызывает смещение длины волны генерации на 20 нм

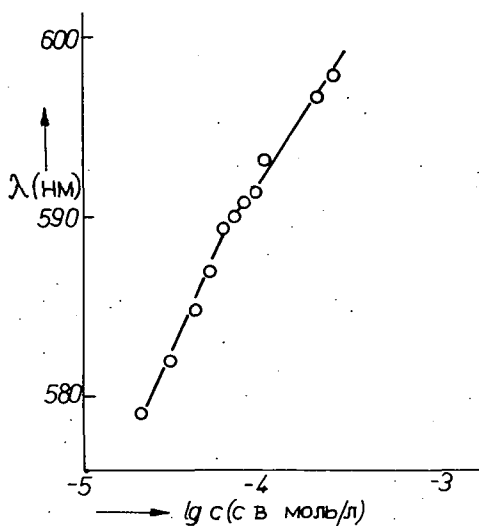


Рис. 3

в область более длинных волн, в то время как энергия генерации изменяется так, как показано на рис. 4. При оптимальной концентрации ($7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр) мощность излучения в 2,5 раза больше чем при концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, при которой генерация начинается. Нужно обратить внимание на то, что кривая $E(c)$, обладает узкой формой. В этих экспериментах время нарастания импульса накачки было 3—4 мсек, поэтому порог генерации был высоким.

После усовершенствования установки время нарастания уменьшалось до 1 мсек, в результате чего порог генерации уменьшался так, что стало возможным изменять концентрацию на два порядка. Экспериментальные данные, полученные о

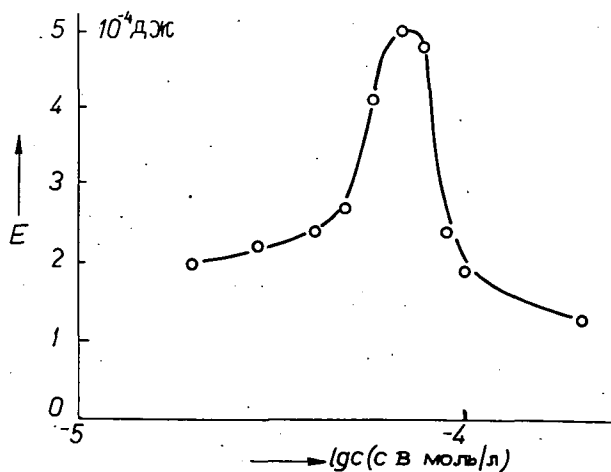


Рис. 4

Таблица I

с (моль/л)	длина волны (нм)	с (моль/л)	длина волны (нм)
$1 \cdot 10^{-5}$	582,0	$7 \cdot 10^{-6}$	609,4
$2 \cdot 10^{-5}$	584,7	$8 \cdot 10^{-6}$	608,4
$3 \cdot 10^{-5}$	588,0	$9 \cdot 10^{-6}$	609,9
$4 \cdot 10^{-5}$	590,0	$1 \cdot 10^{-5}$	610,4
$5 \cdot 10^{-5}$	591,4	$3 \cdot 10^{-5}$	622,7
$6 \cdot 10^{-5}$	592,2	$4 \cdot 10^{-5}$	623,3
$7 \cdot 10^{-5}$	593,0	$5 \cdot 10^{-5}$	625,6
$8 \cdot 10^{-5}$	593,5	$6 \cdot 10^{-5}$	625,9
$9 \cdot 10^{-5}$	594,9	$7 \cdot 10^{-5}$	626,8
$1 \cdot 10^{-4}$	595,4	$8 \cdot 10^{-5}$	627,7
$2 \cdot 10^{-4}$	599,5	$9 \cdot 10^{-5}$	627,9
$3 \cdot 10^{-4}$	601,6	$1 \cdot 10^{-4}$	628,3
$4 \cdot 10^{-4}$	603,8	$2 \cdot 10^{-4}$	634,5
$5 \cdot 10^{-4}$	604,8	$3 \cdot 10^{-4}$	637,7
$6 \cdot 10^{-4}$	606,2	$4 \cdot 10^{-4}$	638,6

перестройке ОКГ, работающего на растворе родамина 6Ж и родамина В в этиловом спирте, путём изменения концентрации, даны в табл. I. [3]. В случае родамина 6Ж область перестройки получается 30 нм, а спектральная ширина отдельных импульсов 3—6 нм. В случае родамина В область перестройки меньше (15 нм). Из таблицы видно, что с помощью одного широкополосного резонатора путем замены этих двух растворов можно получить лазерное излучение в широком диапазоне длин волн.

Изменение концентрации активного раствора в одной партии измерения довольно трудно осуществить. Поэтому необходимо искать такие методы перестройки длины волны генерации, которые технически легко осуществимы. Рис. 5 показывает экспериментальную установку, отвечающую такому требованию. Кювета 3, содержащая активный раствор, освещается светом накачки, а кювета 4, содержащая другой раствор красителя, селективно меняет потери резонатора так, что длина волны генерации смещалась на нужную величину в нужное направление. На рис. 6 эмиссионный спектр родамина 6Ж показан точками, спектр поглощения родамина В, растворенного в воде, сплошной линией, а бриллиантового зелёного: белыми кружками. При наполнении кюветы 4 раствором родамина В увеличиваются потери в коротковолновой области генерации родамина 6Ж, следовательно с увеличением концентрации

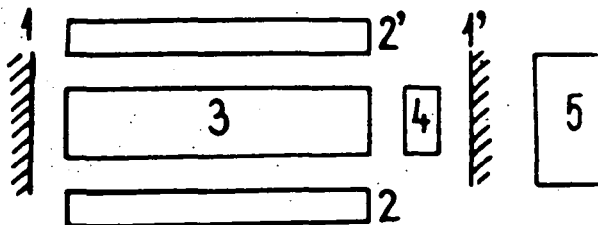


Рис. 5

родамина В длина волны генерации должна увеличиваться. Бриллиантовый зелёный увеличивает потери в длинноволновой области спектра, поэтому, если кювету 4 заполнить этим раствором, длина волны генерации будет уменьшаться. На рис. 6 вертикальная линия показывает ту длину волны, которую активный раствор генерирует в случае, если кювета 4 содержит воду. Стрелки показывают те длины волн, которые ещё могли получить вышеуказанным способом.

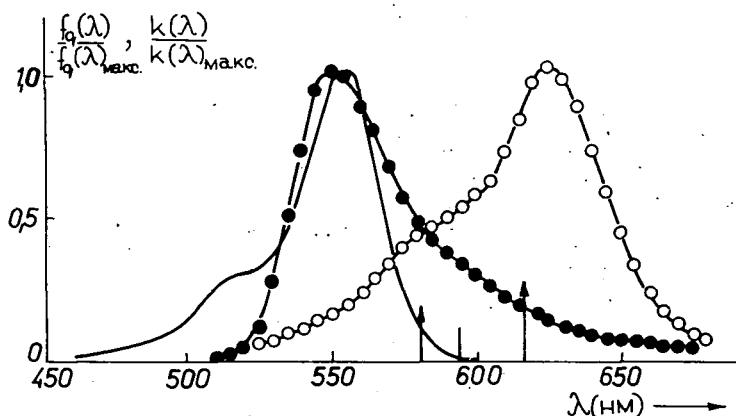


Рис. 6

Преимуществом этого метода по сравнению с перестройкой с помощью селективных элементов (оптической решётки или призмы), является то, что при установке или замене кюветы 4 не требуется юстировка резонатора, а при перестройке с помощью решётки или призмы юстировка является кропотливой работой. Для наших исследований мы использовали цилиндрическую кювету обычного спектрофотометра толщиной 1 см. Результаты наших

Таблица II

Родамин Б		Бриллиантовый зелёный	
c (моль/л)	измеренные длины волн λ_r (нм)	c (моль/л)	измеренные длины волн λ_r (нм)
$1 \cdot 10^{-6}$	595,5	$4 \cdot 10^{-4}$	615,1
$2,5 \cdot 10^{-6}$	596,9	$5 \cdot 10^{-4}$	615,9
$5 \cdot 10^{-6}$	597,8	$6 \cdot 10^{-4}$	616,9
$7,5 \cdot 10^{-6}$	598,6	$1 \cdot 10^{-5}$	592,4
$1 \cdot 10^{-5}$	599,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	591,4
$2 \cdot 10^{-5}$	601,5	$5 \cdot 10^{-5}$	592,8
$3 \cdot 10^{-5}$	603,3	$7,5 \cdot 10^{-5}$	591,8
$4 \cdot 10^{-5}$	603,9	$1 \cdot 10^{-6}$	590,7
$5 \cdot 10^{-5}$	605,7	$2 \cdot 10^{-6}$	589,9
$7,5 \cdot 10^{-5}$	606,6	$3 \cdot 10^{-6}$	588,7
$1 \cdot 10^{-4}$	608,9	$4 \cdot 10^{-6}$	587,6
$2 \cdot 10^{-4}$	611,3	$5 \cdot 10^{-6}$	586,4
$3 \cdot 10^{-4}$	613,3	$7,5 \cdot 10^{-6}$	584,2

исследований приведены в табл. II. Использование двух типов перестраивающего раствора мы успели перестроить генерацию раствора родамина 6Ж, концентрация которого была $7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, в диапазоне 30 нм. Напомним, что спектр поглощения бриллиантового зелёного в диапазоне перестройки медленно меняется, поэтому с увеличением концентрации порог существенно увеличивается, следовательно генерация прерывается при незначительной перестройке. Данный способ можно использовать в любом диапазоне длин волн с соответственно выбранным перестраивающим раствором, и естественно не только в случае ОКГ с импульсной оптической накачкой.

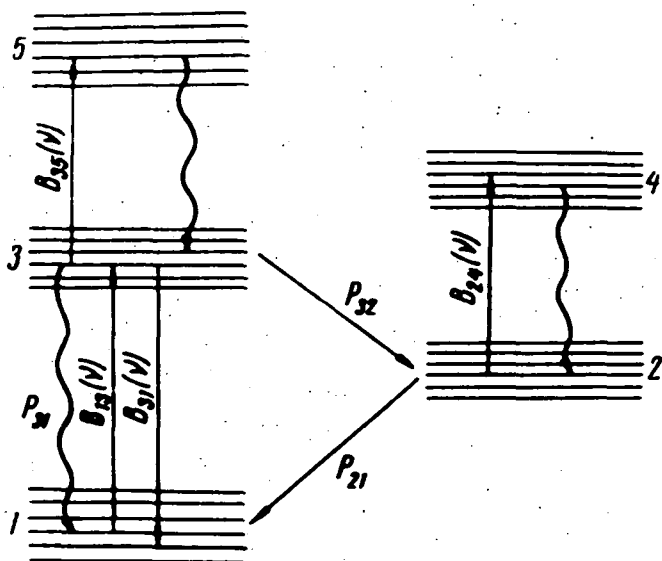


Рис. 7

Для интерпретации экспериментальных данных мы использовали пяти-уровневую модель, предложенный Степановым [5]. На схеме энергетических уровней (рис. 7) мы показывали возможные переходы между уровнями и вероятности переходов. Длину волны генерации обычно определяют по максимуму коэффициента усиления. Затруднение этого метода заключается в том, что с изменением населённости отдельных уровней изменяется не только коэффициент усиления, а кривая коэффициента усиления смещается по оси длины волны. Так как точное определение населённости отдельных уровней невозможно, этот метод является неудовлетворительным. Степанов и сотрудники показывали [5], что порог генерации можно задавать такой функцией $U_H^{\text{пор}}(\nu)$, которая зависит только от спектральных характеристик активного раствора и параметров резонатора, и следовательно этот параметр ОКГ не зависит от интенсивности накачки, то есть от населённости уровней. В широкополосном резонаторе (в случае свободной генерации) спектр излучения ОКГ попадает на минимум функции $U_H^{\text{пор}}(\nu)$ и поэтому его можно рассчитать без использования величин, характеризующими накачку.

Степанов получил следующее выражение для порога плотности энергии накачки [5]:

$$U_n^{\text{пор}}(\nu) = \frac{8\pi h \nu^2}{v^3} \frac{\Delta \nu}{\eta} \frac{B_{13}(\nu_r)}{B_{13}(\nu_n)} \left\{ e^{-\frac{h(\nu_3 - \nu_r)}{kT}} + \delta e^{-\frac{h \Delta \nu_M}{2kT}} \right\}, \quad (1)$$

где ν — скорость света в активной среде, $\Delta \nu$ — полуширина спектра люминесценции, ν_3 — частота максимума спектра люминесценции, ν_n — частота света накачки, $\Delta \nu_M = 2(\nu_3^* - \nu_3)$, ν^* — эффективная частота чистого электронного перехода, ν_r — частота генерации, B_{ik} — коэффициент поглощения Эйнштейна, η — квантовый выход люминесценции, δ — отношение коэффициента потерь к коэффициенту предельного усиления.

При выводе (1) предположили, что поглощение возбуждённых молекул на уровнях 2 и 3 несущественно и что возбуждающий свет монохроматический. Нетрудно убедиться в том, что в случае накачки с импульсной лампой можно использовать выражение типа (1). Выражение будет иметь следующий вид [5]:

$$U_n^{\text{пор}}(\nu_r) = C \left\{ e^{-h(\nu_3 - \nu)/kT} + \frac{8\pi h \nu^2 \tau K_{\text{пот}}}{v^2 n \eta_0 f_q(\nu)} e^{h(\nu_3^* - \nu_3)/kT} \right\} \quad (2)$$

где C — постоянная, не зависящая от частоты, τ — время затухания люминесценции, $K_{\text{пот}}$ — коэффициент потерь, n — концентрация молекул, $f_q(\nu)$ — нормированный спектр флюоресценции раствора, η_0 — абсолютный квантовый

выход люминесценции. Второй член выражения (2) легко можно получить, если коэффициент предельного усиления $K_{yc}(\nu)$ выразить через коэффициент вынужденного излучения Эйнштейна и использовать строго выполняющееся соотношение:

$$\frac{A_{31}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3} \quad (3)$$

где A_{31} — коэффициент спонтанного излучения Эйнштейна. Но так как

$$A_{31}(\nu) = \frac{1}{\tau_0} f_q(\nu) = \frac{\eta}{\tau} f_q(\nu), \quad (4)$$

следовательно $K_{yc}(\nu)$ можно выразить следующим образом

$$K_{yc}(\nu) = \frac{B_{13}(\nu) n h \nu}{v} = \frac{n \nu^2 f_q(\nu) \eta}{8\pi h \nu^2 \tau}. \quad (5)$$

Предположим, что коэффициент потерь не зависит от ν и включает в себя все виды потерь, которые воз-

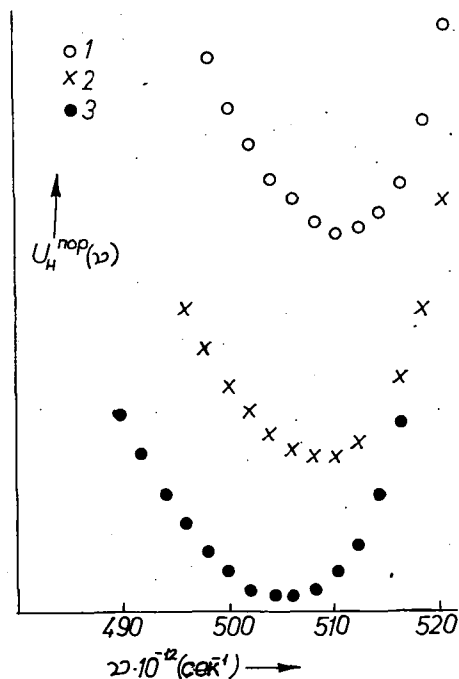


Рис. 8

никают из-за неполного отражения зеркал, и из-за неактивного поглощения активного раствора. То есть учитывает неактивное поглощение по каналам 2→4 и 3→5.

Значит при расчётах по формуле (2) коэффициент потерь $K_{\text{пот}}$ мы разбили на две части:

$$K_{\text{пот}} = \varrho + k(v) \quad (6)$$

где $k(v)$ — коэффициент поглощения активного раствора. Расчёты мы проводили на ЭЦВМ типа Минск-22 с использованием экспериментальных спектроскопических данных раствора. Форму кривой $U_{\text{Н}}^{\text{пор}}(v)$ и смещение кривой при изменении концентрации красителя показывает рис. 8. Видно на рис. 8, что при увеличении концентрации красителя точки минимума кривых смещаются в область более низких частот. На рис. 9 изображена зависимость длины волны генерации раствора родамина 6Ж и родамина В, как функция от концентрации красителя (кружки), где вертикальные линии показывают ширину спектра генерации. Точки показывают длину волны, соответствующую минимуму функции (2).

Частоты генерации, полученные экспериментальным путём, и рассчитанные по формуле (2), показывают хорошее согласие и в случае перестройки с помощью перестраивающего раствора. В этом случае поглощение раствора селективно увеличивает потери, поэтому коэффициент потерь резонатора ($K_{\text{пот}}$) можно записать в следующем виде:

$$K_{\text{пот}} = \varrho + k(v) + k_1(v) \quad (7)$$

где $k_1(v)$ — коэффициент поглощения перестраивающего раствора.

На рис. 10 показаны экспериментальные и расчётные результаты перестройки раствора родамина 6Ж с помощью раствора родамина В, которые показывают хорошее совпадение кроме области малых концентраций.

Видно, что теория Степанова хорошо описывает различные способы перестройки генерации раствора красителей, накачанного с помощью импульсной лампы, несмотря на то, что теория была разработана на случай монохроматической накачки. Необходимо выводить формулу типа (2), учитывая при этом широкополосную накачку импульсной лампой. В дальнейшем мы излагаем наши относящиеся к этому результаты, опубликованные в статье [6].

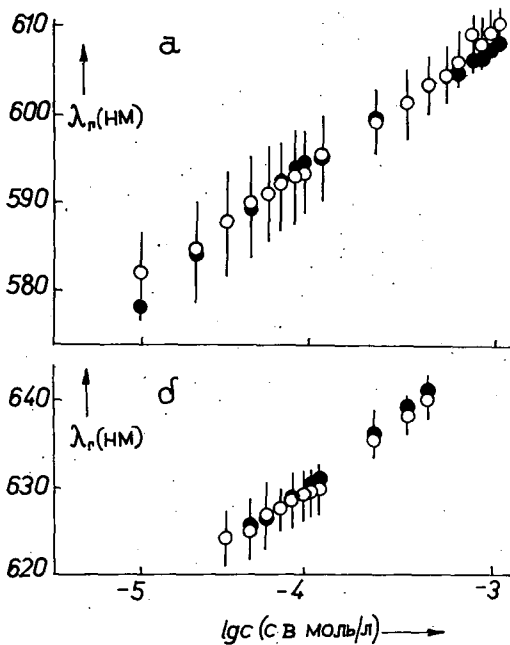


Рис. 9

При выводе в качестве модели активной среды мы взяли систему энергетических уровней, показанную на рис. 11. В соответствии с экспериментальными данными — согласно которым вторые возбуждённые синглетные и триплетные состояния существенно не влияют на процессы, происходящие в ОКГ — мы не исследовали влияние высших возбуждённых состояний. Времена жизни процессов, происходящие после возбуждения в молекулах органических кра-

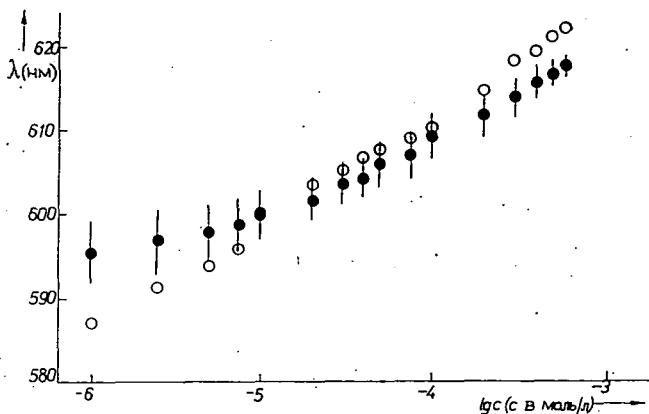


Рис. 10

сителей, малы (спонтанное излучение 10^{-9} сек, внутренняя релаксация 10^{-12} — 10^{-10} сек, взаимодействие с растворителем 10^{-10} — 10^{-8} сек) по сравнению с временем импульса накачки (10^{-5} сек), поэтому во время накачки и генерации населённость уровней определяется интенсивностью накачки. Из-за медленного временного изменения накачки в маленьких промежутках времён этими изменениями можно пренебречь, значит лазер можно считать работающим в квазистационарном режиме.

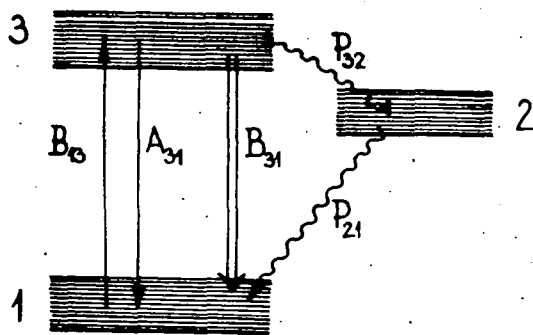


Рис. 11

Учитывая переходы, указанные на рис. 11, на населённость уровней можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 + n_3 &= n \\ \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 U_H + n_3 A_{31} + n_3 U_H + n_2 P_{21} = 0 \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_3 P_{32} - n_2 P_{21} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} U_H &= \int_0^\infty u_H(\nu) B_{13}(\nu) d\nu \\ U_H &= \int_0^\infty u_H(\nu) B_{31}(\nu) d\nu. \end{aligned} \quad (9)$$

здесь n_i — концентрация молекул на i -ом уровне, n — полная концентрация молекул, $B_{13}(\nu)$, $B_{31}(\nu)$ и A_{31} — интегральные коэффициенты Эйнштейна, P_{ik} — вероятность безызлучательного перехода между уровнями i и k , $u_H(\nu)$ и $u_H(\nu)$ — спектральная энергетическая плотность накачивающего и генерируемого света. При решении системы уравнений (8) целесообразно вводить следующие обозначения

$$\frac{1}{P} = 1 + \frac{P_{32}}{P_{21}}, \quad (10)$$

$$S = \frac{U_H}{U_H + P U_H + P(A_{31} + P_{32})}. \quad (11)$$

Заметим, что обратное значение сомножителя, стоящий в знаменателе уравнения (11), равняется произведению максимального значения квантового выхода люминесценции, η_M , и естественной времени затухания τ . Действительно, если предположить, что частота безызлучательного перехода $3 \rightarrow 1$ намного меньше P_{32} , тогда максимум квантового выхода η_M можно записать в виде

$$\eta_M = \frac{A_{31}}{A_{31} + P_{32}} \quad (12')$$

и так как $1/A_{31} = \tau_0$, то

$$A_{31} + P_{32} = \frac{1}{\eta_M \tau_0}. \quad (12)$$

Решая систему уравнений (8) относительно n_i , получим:

$$\begin{aligned} n_1 &= n(1 - S), \\ n_2 &= nS(1 - P), \\ n_3 &= nSP. \end{aligned} \quad (13)$$

Для определения коэффициента усиления мы исходим из общепринятой

формулы:

$$K_{yc}(v) = \frac{hv}{v} [n_3 B_{31}(v) - n_1 B_{13}(v)], \quad (14)$$

которая не учитывает переходы на более высокие уровни. Здесь h — постоянная Планка, v — скорость света в активной среде. Подставляем значения n_1 и n_3 из (13) в уравнение (14) и используем соотношение между коэффициентами Эйнштейна

$$B_{31}(v) = \frac{v^3}{8\pi h\nu^3} A_{31}(v), \quad (15)$$

Затем выражаем $A_{31}(v)$ через нормированный спектр флюоресценции

$$A_{31}(v) = \frac{1}{\tau_0} f_q(v), \quad (16)$$

используем соотношение

$$n \frac{hv}{v} B_{13}(v) = k(v) \eta^*(v) \quad (17)$$

и получим для коэффициента усиления

$$K_{yc}(v) = n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) SP - (1 - S)k(v)\eta^*(v). \quad (18)$$

Все величины, стоящие на правой стороне уравнения (18), можно определить экспериментальным путём, поэтому уравнение позволяет рассчитать коэффициент усиления. Напомним, что по нашему мнению коэффициент Эйнштейна $B_{13}(v)$ нужно связывать не непосредственно с измеряемым полным коэффициентом поглощения, а коэффициентом активного поглощения $k(v)\eta^*(v)$, который характеризует возбуждение молекул активной среды. В результате этого в наших уравнениях фигурирует спектр квантового выхода $\eta^*(v)$, который характеризует зависимость квантового выхода флюоресценции от частоты возбуждающего света, то есть учитывает те потери, которые приводят к уменьшению квантового выхода флюоресценции в антистоксовой области возбуждения. Эти потери, как мы это указывали в статье [7], оказывают существенное влияние и на параметры ОКГ.

Для определения порога энергии накачки мы исходим из того, что при появлении генерации коэффициент усиления K_{yc} и коэффициент потерь равны:

$$n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) SP - (1 - S)k(v)\eta^*(v) = K_{пот}. \quad (19)$$

В моменте, когда энергия накачки достигает величину, необходимую для генерации, спектральная плотность энергии генерации $u_r(v)$ и следовательно значение интеграла U_r в уравнении (11), которое определяет величину $S_{пор}$, равняется 0. Запишем уравнение (19) через функцию $S_{пор}$, которая относится к порогу энергии накачки:

$$n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) P \frac{U_n^{пор}}{U_n^{пор} + \frac{P}{\eta_m \tau_0}} - \left(1 - \frac{U_n^{пор}}{U_n^{пор} + \frac{P}{\eta_m \tau_0}} \right) k(v)\eta^*(v) = K_{пот}(v) \quad (20)$$

и выразим

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu) = \frac{\{k(\nu)\eta^*(\nu) + k_{\text{пот}}\} \frac{1}{\eta_{\text{м}} \tau_0}}{\frac{nv^2}{8\pi\tau_0\nu^2} f_q(\nu) - \frac{K_{\text{пот}}}{P}} \quad (21)$$

Коэффициент потерь $K_{\text{пот}}$ можно разделить на потери в резонаторе и на потери, возникающие из-за неактивного поглощения раствора, то есть

$$K_{\text{пот}}(\nu) = \varrho + (1 - \eta^*(\nu))k(\nu). \quad (22)$$

Можно предположить, что потери, которые характеризуются величиной ϱ , не зависят от частоты. При подстановке (22) в (21) получим:

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu) = \frac{(k(\nu) + \varrho) \frac{1}{\eta_{\text{м}} \tau_0}}{\frac{nv^2}{8\pi\tau_0\nu^2} f_q(\nu) - \frac{\varrho + \{1 - \eta^*(\nu)k(\nu)\}}{P}} \quad (23)$$

Формула (18) и (23), полученные на две наиболее важные параметры генерации, на коэффициент усиления $K_{\text{ус}}(\nu)$ и на порог накачки, $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$, содержат в качестве переменной кроме характеристики флуоресценции параметр S , характеризующий накачку, параметр ϱ , коэффициент потерь резонатора, и параметр P , характеризующий триплетное состояние. Величина последнего параметра определяется отношением (10).

Мы производили расчёты относительно того, как влияют вышеуказанные параметры на ход функций $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$ и $K_{\text{ус}}(\nu)$. Используя люминесцентные характеристики раствора, мы варьировали значения ϱ , P и S в таком интервале, в котором они обычно изменяются. Рис. 12 показывает влияние параметра P на зависимость $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$ для родамина 6Ж, растворенного в спирте. Заметно, что уменьшение P в начале не влияет существенно на величину порога, в то время, как в случае значительного уменьшения величина порога увеличивается, но поло-

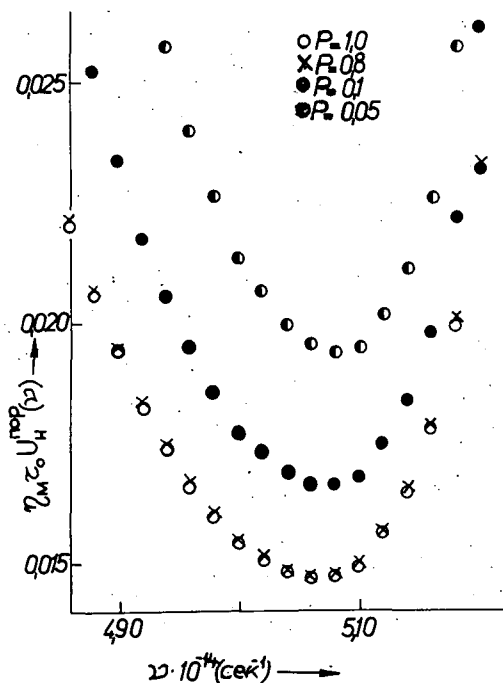


Рис. 12

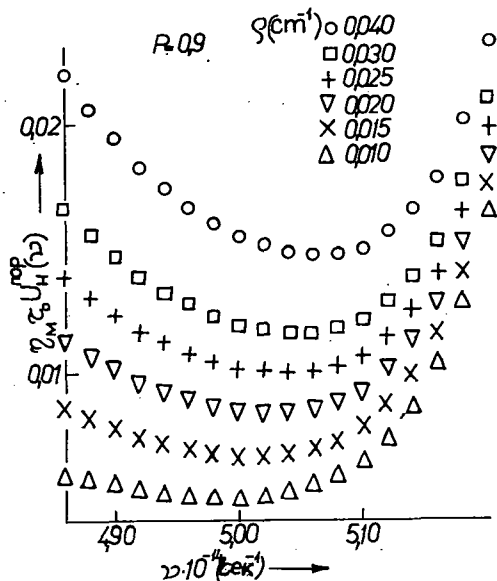


Рис. 13

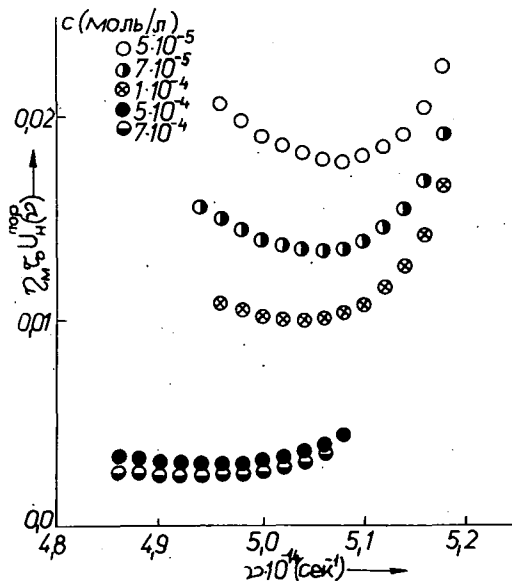


Рис. 14

жение минимума существенно не меняется. Рис. 13 показывает зависимость $U_H^{пор}(\nu)$ от q , а рис. 14 показывает влияние концентрации красителя c . Коэффициент потерь и концентрации существенно влияет на абсолютное значение и на ход кривой. В случае малых q или больших P кривая будет иметь менее чёткий минимум, а частота, относящаяся к минимуму, существенно зависит от величин этих параметров. Рис. 15а показывает то, что при одинаковых условиях накачки коэффициент усиления существенно уменьшется с уменьшением P , в то время, как максимум кривой усиления смещается в область малых частот. Зависимость $K_{ус}(\nu)$ от S , то есть от интенсивности накачки, показывает рис. 15б, согласно которому увеличение энергии накачки приводит к увеличению усиления, в то время, как максимум кривой смещается в область больших частот. Напомним, что подобные результаты получили и для других растворов красителей (напр. для родамина В). Приведенные формулы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Для интерпретации экспериментальных результатов о перестройке ОКГ мы использовали формулу (23). Рис. 16 показывает экспериментальные результаты о перестройке ОКГ, работающей на растворе родамина В и родамина 6Ж, путём изменения концентрации, и расчётные длины волн, полученные по минимуму (23). Экспериментальные и расчётные длины волн показывают хорошее совпадение. При расчётах значения q мы брали из работы [3]. Мы проделали дальнейшие расчёты о перестройке с помощью

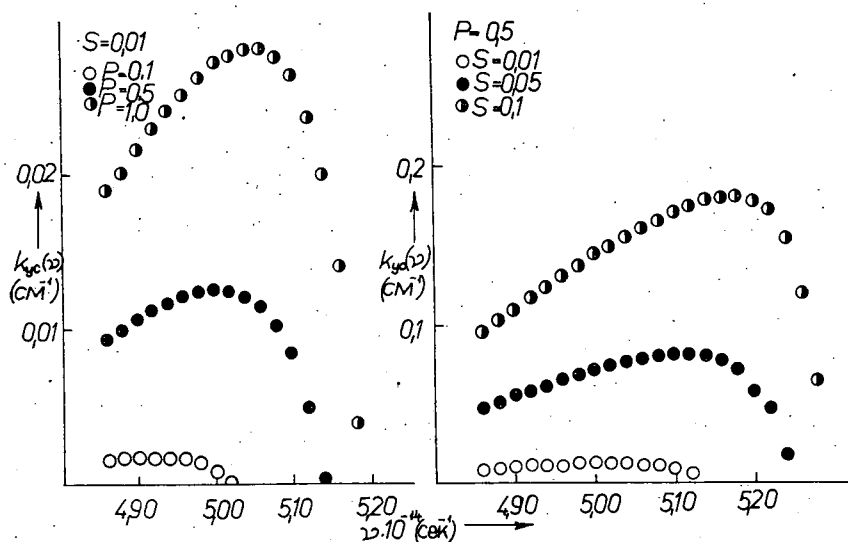


Рис. 15

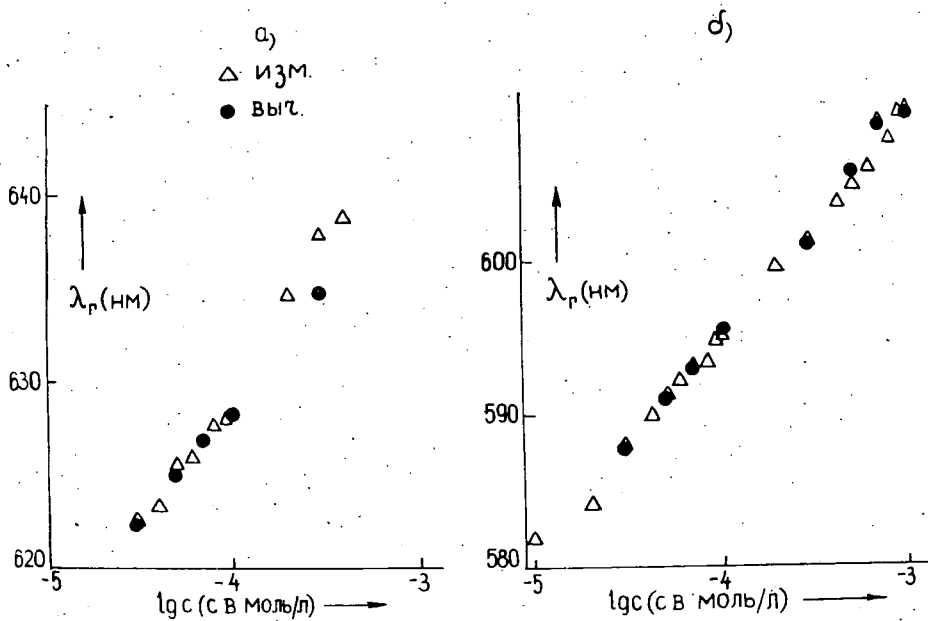


Рис. 16

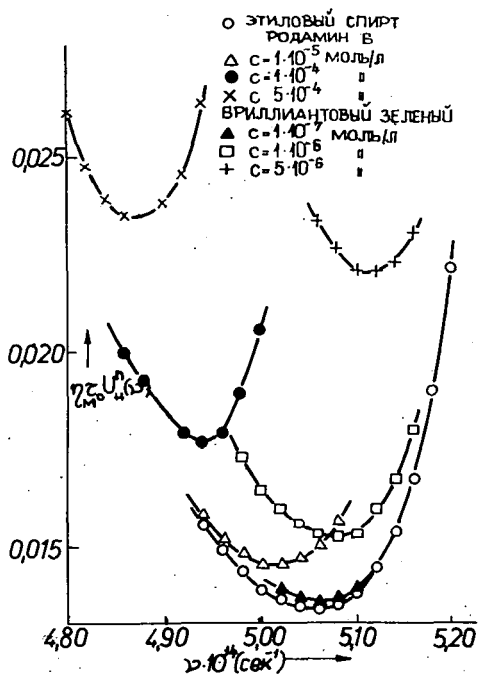


Рис. 17

Вышеуказанная модель описывает не только перестройку ОКГ, но и другие характеристики и процессы. Здесь мы ссылаемся на кривые, показанные на рис. 15, с помощью которых можно описать спектральную кинетику генерации. Наши исследования в этом направлении продолжаются.

раствора красителя. В этом случае величину $K_{\text{пот}}$ мы рассчитали по формуле (7), а для значения ρ мы подставили величину, которую мы определили для генерации раствора с концентрацией $7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр. Рис. 17 показывает кривые $U_N^{\text{пор}}(v)$ в случае, когда перестраивающая кювета наполнена спиртом, родамином В и бриллиантовым зелёным. Видно, что перестраивающий раствор приводит к увеличению порога энергии накачки и к смещению минимума в вышеуказанное направление. Рис. 18 показывает длины волн, соответствующие минимумам кривых, и экспериментальные данные. Отметка на оси ординат указывает на ту длину волны, которую получили тогда, когда перестраивающая кювета содержала чистый растворитель. Расчётные и экспериментальные длины волн генерации показывают хорошее совпадение в широком диапазоне перестройки.

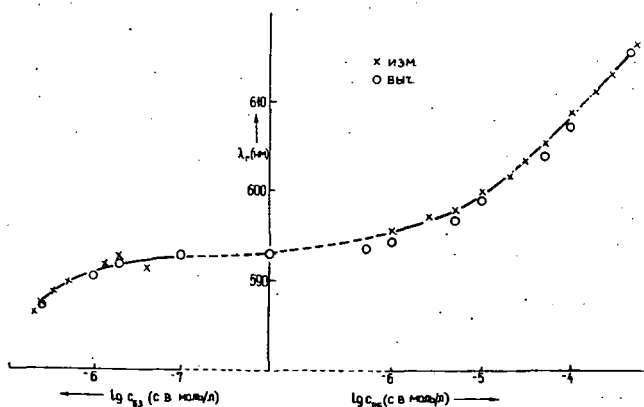


Рис. 18

Генерация смешанных растворов

При исследовании генерации ОКГ на растворах красителей одним из главных целей является нахождение методов, с помощью которых мощность ОКГ можно существенно увеличить. Одним таким способом является использование в качестве активной среды двух- или многокомпонентного раствора красителя, когда мощность поглощения увеличивается, если донорные молекулы поглощают в той области спектра, в которой поглощение генерирующей акцепторной молекулы мало. Донорные молекулы увеличивают число возбуждённых акцепторных молекул путём излучательной или безызлучательной передачи энергии. Мы показали среди первых в работе [8], что использование родамина 6Ж в качестве донора существенно увеличивает мощность ОКГ, работающий на активной среде родамина В. Рис. 19 показывает зависимость

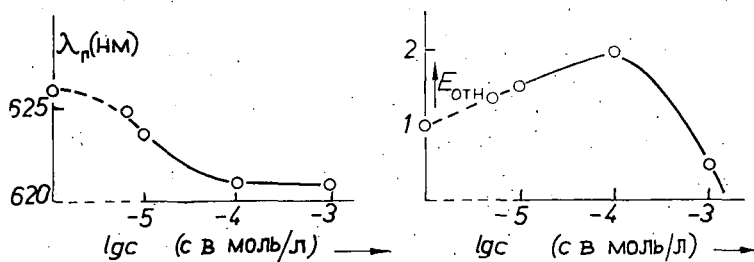


Рис. 19

энергии генерации смесей спиртных растворов родамина В и родамина 6Ж и центральной длины волны от концентрации родамина 6Ж. Концентрация генерирующего компонента была $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. Видно, что при увеличении концентрации донора энергия генерации увеличивается вдвое, а в области больших концентраций уменьшается. На длину волны генерации, которая совпадает с длиной волны генерации однокомпонентного раствора родамина В, концентрация донора существенно не влияет.

Позже другие авторы производили исследования на смесях родамина 6Ж и крезил-фиолетового [9], на производных кумаринов [10], и на родамина 6Ж и родамина В [11]. Для увеличения энергии генерации с использованием излучательной энергии используют такую двухстенную кювету, в которой раствор, трансформирующий возбуждающую энергию, окружает генерирующий раствор [12]. Этим методом также можно увеличить энергию генерации, однако его эффективность меньше, чем при использовании смесей растворов.

Рис. 20, на котором показаны эмиссионный спектр родамина 6Ж (кривая 1), спектр поглощения и излучения родамина В (кривые 2 и 3), хорошо показывает процессы, происходящие в двухкомпонентной активной среде. Из перекрытия спектров следует, что происходит интенсивная излучательная и резонансная передача энергии между этими компонентами.

Количественная трактовка происходящих процессов весьма сложная. По нашим сведениям пока не вышла публикация, в которой дали бы теоретическую интерпретацию происходящих процессов во время генерации в смешан-

ных растворах красителей. Основным затруднением является то, что трудно определить степень инверсии населённости даже в том случае, если учитываем только первичные процессы возбуждения. Многообразие взаимодействий между молекулами затрудняет точную математическую трактовку. Ввиду таких обстоятельств в литературе сложились разные мнения о роли передачи энергии. Например авторы [11] по их экспериментальным данным пришли к выводу, что свойства генерации определяются не межмолекулярными взаи-

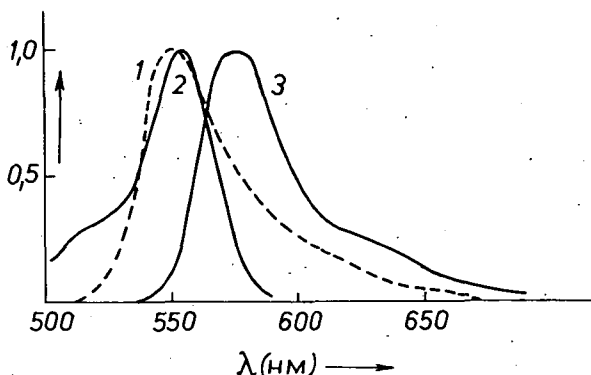


Рис. 20

модействиями, а оптическими эффектами. По мнению авторов [12] излучательная передача энергии играет существенную роль в увеличении энергии генерации.

Рис. 21 показывает энергию генерации родамина В, если оболочка, окружающая кювету, была наполнена трансформирующим раствором родамина 6Ж разной концентрации. Несмотря на то, что между использованными растворами возникает интенсивная излучательная передача энергии, энергия ОКГ уменьшается при увеличении концентрации родамина 6Ж. Этот факт находится в противоречии с экспериментальными данными, полученные для генерации смесей этих растворов красителей. Подобные результаты дали эксперименты, проведенные раствором трипфлавина.

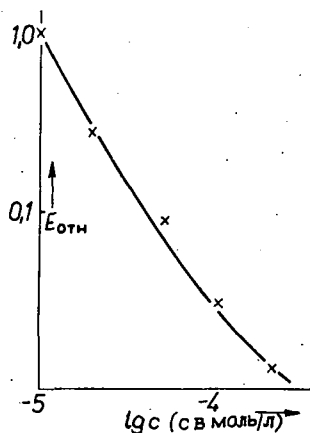


Рис. 21

По нашим исследованиям и по литературным данным мы пришли к выводу, что в смесях растворов необходимо также учитывать излучательную и резонансную передачу энергии, как и эффекты, зависящие от оптических свойств раствора. Кажется, что в некоторых специальных случаях выбранное явление можно описать, учитывая только один из вышеуказанных процессов. Однако, модель построенная таким образом, способна

описывать изменение только одного параметра ОКГ, и с другой стороны нельзя её использовать для любой системы смесей.

Для описания перестройки генерации смесей растворов мы исходили из формулы (23), дающая порог энергии накачки, с таким предположением, что в формуле спектр поглощения и испускания можно представить в виде суммы спектров компонентов. По мнению авторов [11], если исходим из раствора родамина 6Ж и постепенно и увеличиваем концентрацию молекул родамина В в резонаторе, так что при этом уменьшаем концентрацию молекул родамина 6Ж, можно длину волны генерации постепенно перенести от длины волны генерации родамина 6Ж до родамина В. Концентрацию красителя в резонаторе можно изменять двумя способами: с использованием смесей растворов различной концентрации, или с использованием кюветы, состоящей из двух отделений, заполненных растворами различных красителей, относительная длина которых определяется положением перемещаемого прозрачного вкладыша. Для этих случаев мы определили длину волны генерации с вышеуказанным предположением. Рис. 22 показывает длины волн, соответствующие минимумам кривых $U_N^{\text{пор}}(\nu)$ как функции от величины $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$. Здесь n_1 и n_2 есть

концентрации молекул родамина 6Ж и родамина В. На рис. 22 вертикальные линии обозначают спектры излучения ОКГ, полученные нами экспериментально. Видно, что при увеличении концентрации родамина В, согласно и расчётным данным, генерация переходит в генерацию родамина В.

Мы проделали расчёты и для объяснения экспериментальных результатов, полученные в работе [9] для смесей растворов крезил-фиолетового и родамина 6Ж. Расчётные данные не соответствуют экспериментальным данным, полученные при перестройке генерации путём изменения относительной концентрации. Вероятной причиной расхождения является то, что спектр даже приблизительно нельзя представить в виде суммы спектров отдельных компонент для этих красителей. Об экспериментальных и теоретических результатах наших исследований генерации смешанных растворов мы будем сообщить в следующем докладе.

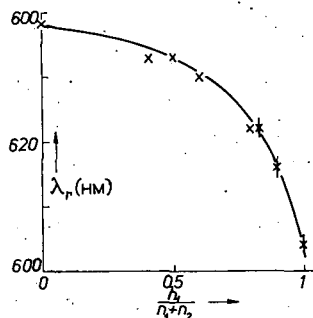


Рис. 22

Влияние неактивного поглощения на генерацию

Для характеристики использования света люминесцентных систем обычно используют понятие квантового выхода, который является также важным параметром характеристики генерации. Однако при описании лазерных процессов для характеристики поглощения необходимо различать так называемые активные абсорбционные переходы, приводящие к излучению, и так называемые неактивные абсорбционные процессы, приводящие к безызлучательной дезактивации. Так как отношение активного и неактивного поглощения существенно зависит от длины волны и в области генерации, то есть в длинно-

волновой части спектра поглощения, коэффициент неактивного поглощения может быть значительно больше активного, поэтому необходимо обратить особое внимание на исследование процессов поглощения.

Активные и неактивные переходы и характеризующие их коэффициенты поглощения имеют следующую роль в работе ОКГ на красителях. С одной стороны неактивное поглощение увеличивает потери генерации, с другой стороны по определению коэффициента поглощения Эйнштейна $B_{12}(\nu)$, фигурирующий в формулах, описывающие лазерные процессы, нужно выразить через активный коэффициент поглощения $k(\nu)\eta^*(\nu)$, а не через непосредственно измеренное значение $k(\nu)$.

Неактивные процессы поглощения в растворах возникают различным образом. Неактивное поглощение, возникающее в длинноволновой части спектра поглощения возбуждения, и которое приводит к уменьшению квантового выхода в антистоксовой части спектра даже в особо чистых однокомпонентных растворах, является следствием внутримолекулярных процессов. С точки зрения люминесценции также неактивными переходами являются те, которые возникают вследствие поглощения молекулами загрязнения, димерами и продуктами фотодиссоциации. Так как при изготовлении активной среды можно исключить присутствие загрязнений и димеров, мы направили наши исследования на изучение влияния антистоксового неактивного поглощения, и на влияние продуктов фотодиссоциации.

Известно, что квантовый выход люминесценции растворов красителей в стоксовой области возбуждения не зависит от длины волны возбуждающего света, а в антистоксовой области имеется резкий спад. Это явление обычно объясняют присутствием неактивного поглощения. В работе Рубинова, Кечкемети и Козма [7] по экспериментальной зависимости квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света рассчитали полюсу неактивного поглощения для трёх красителей (родамина 6Ж, родамина В и флюоресцеина), которые широко используют в качестве активной среды лазеров. Оказалось, что во всех случаях полоса неактивного поглощения находится в длинноволновой части спектра по отношению к основной полосе, но находится в области спектра люминесценции. Мы проводили расчёты для величины порога, для коэффициента полезного действия и для спектра генерации в случае этих трёх растворов с учётом и без учёта неактивного поглощения. Результаты расчётов показали, что неактивное поглощение оказывает существенное влияние на параметры лазера в случае родамина В и флюоресцеина. В этих случаях неактивное поглощение является одним из основных факторов, который уменьшает эффективность генерации. Для родамина 6Ж неактивное поглощение мало, поэтому его влияние на генерацию меньше чем в предыдущих случаях.

Для экспериментального исследования потерь, связанные неактивным поглощением продуктов фотодиссоциации, мы использовали лазер с энергией 2 дж. Для накачки раствора, находящийся в кювете с внутренним диаметром 1 см и длиной 26 см, мы использовали лампу типа ИФП-5000, питание которой осуществлялось от конденсатора ёмкостью 20 мкф, заряжённого до 10 кВ. Резонатор был расположен в цилиндрическом отражателе, стенка которого была покрыта слоем MgO. Большая энергия накачивающего и генерированного излучения вызывала значительную фотодиссоциацию, которая приво-

дила в случае повторной накачки к быстрому убыванию энергии генерации и даже к срыву генерации.

Рис. 23а показывает спектр поглощения в области генерации родамина 6Ж, растворенного в спирте после 0,1,2,... акта накачки (и генерации). Видно, что облучение приводит к существенному увеличению коэффициента поглощения, в то время как в области основного поглощения практически изменения

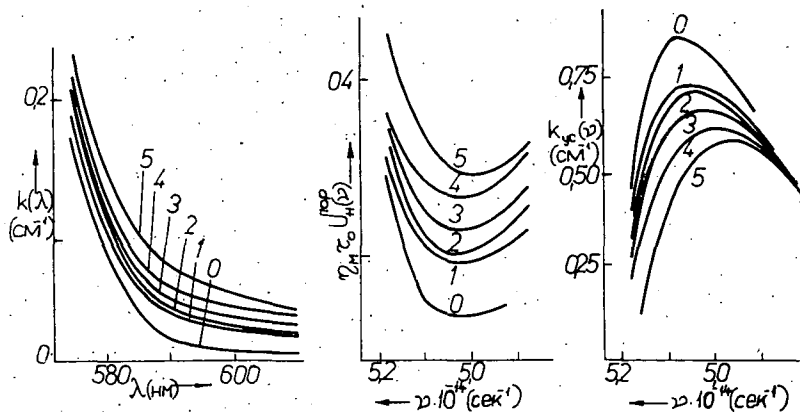


Рис. 23

не происходит. Мы измеряли спектр поглощения и в таких растворах, в которых из-за устранения зеркал резонатора генерация не могла происходить. Так как полученное таким образом семейство кривых совпало с предыдущим, можно предположить, что фотодиссоциация создается прежде всего накачивающим светом. Существенно напомнить, что форма спектра люминесценции и абсолютный квантовый выход люминесценции в пределах погрешности измерения не показали изменения при стоковом возбуждении.

По экспериментальным данным мы определили зависимость порога энергии и кривые усиления (рис. 23б, в). Видно, что увеличение неактивного поглощения увеличивает порог и уменьшает усиление, что приводит к резкому уменьшению энергии генерации.

Для исследования свойств продуктов фотодиссоциации мы проводили дальнейшие испытания так, что возбуждение производили в дальней антистоксовой области с помощью лазера на He-Ne. Оказалось, что эти продукты интенсивно люминесцируют при возбуждении светом с длиной волны 632,8 нм, и интенсивность света люминесценции уменьшается со временем. Кажется, что продукты фотодиссоциации после возбуждения обратимым способом частично вернутся в исходное состояние. На это указывает и то, что раствор, который уже не генерирует из-за фотодиссоциации, через некоторое время (обычно один день) способен снова генерировать. Рис. 24 показывает спектры люминесценции родамина 6Ж, растворенного в спирте при возбуждении в антистоксовой области. Раствор был накачан 15 раз через каждые три минуты. Измерение спектра люминесценции было осуществлено в указанных на рисунке временах. Стрелка на оси ординат обозначает длину волны возбуждающего

света. Важно напомнить, что присутствие продуктов фотодиссоциации существенно зависит от структуры красителя и от природы растворителя. Об исследованиях в этом направлении мы сообщим в отдельном докладе.

Пару слов ещё об исследовании когерентности излучения ОКГ на красителях, которые ещё находятся в начальной стадии. До сих пор мы разработали экспериментальные методы и тематику исследования. Степень прост-

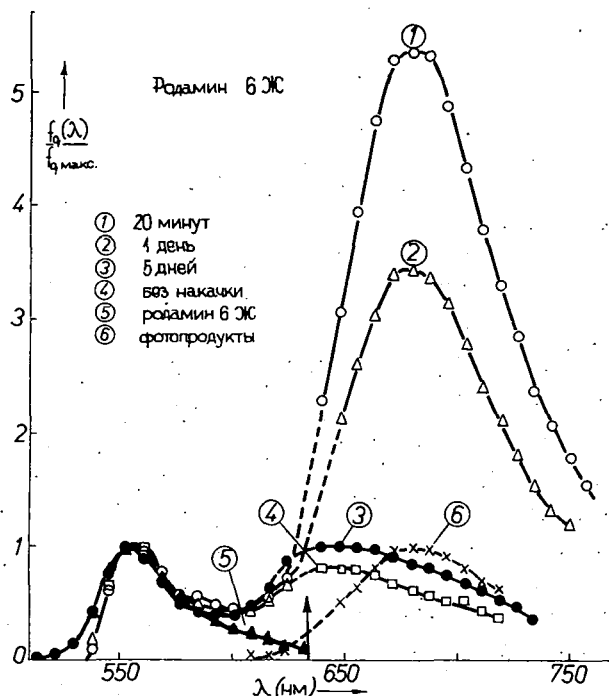


Рис. 24

ранственной когерентности мы определили из распределения интенсивности интерференционной картины лазерного импульса, полученного с помощью интерферометра Юнга, по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \frac{I^{(1)}(Q) + I^{(2)}(Q)}{2\sqrt{I^{(1)}(Q) \cdot I^{(2)}(Q)}}, \quad (24)$$

где $(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$ — видимость интерференционных полос, $I^{(1)}(Q)$ и $I^{(2)}(Q)$ — интенсивность в точке Q интерференционной картины, если только одно отверстие интерферометра открыто.

Установили, что с увеличением суммарной энергии импульса минимальные степени когерентности уменьшаются, а с увеличением концентрации красителя степень когерентности увеличивается при неизменной энергии интерференционной полосы. Степень когерентности, как функция от энергии интер-

ференционных полос в начале быстро возрастает, затем при больших энергиях медленно убывает.

Вышеуказанные выводы следуют из рис. 25, который показывает семейство кривых степени когерентности излучения родамина 6Ж, растворенного в этиловом спирте.

Целью этих исследований является получение количественных соотношений между степенью когерентности и другими лазерными параметрами, и характеристиками люминесценции.

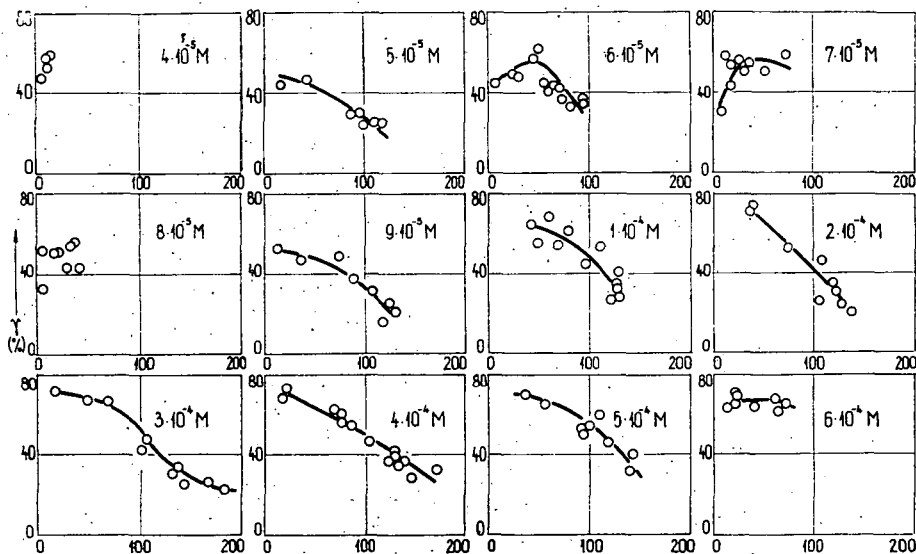


Рис. 25

В данной работе мы изложили основные направления исследования ОКГ на растворах красителей. Не писали о спектрофотометрических исследованиях, которые мы должны были проводить для осуществления наших целей. Также не упоминали о технических исследованиях, которые мы проводили для улучшения параметров ОКГ (ОКГ с большой мощностью, работающий в квазистационарном режиме). Исходя из изложенных исследований, мы продолжим исследования процессов, происходящих в лазерах.

Литература

- [1] *Dombi, J., L. Gáti, I. Ketskéméty, I. Szalma, L. Vize: Acta Phys. et Chem. 16, 3 (1970).*
- [2] *Ketskéméty, I., I. Szalma, L. Kozma, B. Rácz: Z. Naturforsch. 25a., 1512 (1970).*
- [3] *Кечкемети, И., Л. Козма, И. Салма, Б. Рац, Э. Хун: ЖПС 14, 1000 (1971).*
- [4] *Ketskéméty, I., B. Rácz, I. Szalma, E. Huhn, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. 17, 9 (1971).*
- [5] *Степанов, Б. И., Методы расчёта ОКГ. Репринт. Минск (1969).*
- [6] *Ketskéméty, I., L. Kozma: Z. Naturforsch. 27a, 1685 (1972).*
- [7] *Рубинов, А. Н., И. Кечкемети, Л. Козма: Тезисы докладов IV-ой всесоюзной конференции по нелинейной оптики, стр. 78, Минск (1972).*
- [8] *Рац, Б., И. Кечкемети, Л. Козма: ЖПС 16, 914 (1972).*
- [9] *Schmidt, W., W. Appt, N. Wittekindt: Z. Naturforsch. 27a, 37 (1972).*
- [10] *Борисевич, Н. А., Л. М. Болотко, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев: ЖПС. 14, 148 (1971).*
- [11] *Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 33, 148 (1973).*
- [12] *Набойкин, Ю. В., Л. А. Озурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. Г. Тущенко: Опт. и спектр. 33, 1205 (1973).*
- [13] *Пинтер, Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаш: ЖПС. 19, 246 (1973).*
- [14] *Vize, L., F. Pintér, L. Gáti: Acta Phys. et Chem. 18, 107 (1972).*

SPONTANEOUS AND INDUCED EMISSION OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

I. Ketskéméty, L. Kozma

Results of experimental and theoretical investigations concerning the increase in power and on tuning of dye lasers pumped by flashlamps are presented. The review article is based on results obtained at the Attila József University, Szeged. Rhodamine solutions were used as active medium. It is demonstrated that it is possible to tune the laser in a broad frequency range by changing the dye concentration and with a method elaborated by the authors. The experimental results are evaluated on the basis of theoretical formulas; it is shown that, using the luminescence characteristics of the solutions in the calculation, the theoretical and experimental results are in good accordance.

In order to increase the output of the laser, mixtures of two dye solutions generating also separately were used. At optimal concentrations of the components the output of the laser increased to more than the double. The frequency range of tuning was also significantly increased by using mixed solutions as active medium. As the role of different forms of energy transfer in lasers was not exactly known up to now, the authors' attention was focused on processes which, according to literature and own results, are of importance for elaborating the theory of generation in mixed solutions. The paper contains the results of investigations performed to study the effect of photo-reaction products on the parameters of luminescence and generation.

О ГЕНЕРАЦИИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

Л. КОЗМА, Б. РАЦ, И. КЕЧКЕМЕТИ

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, Сегед

В работе приведены экспериментальные результаты о генерации двухкомпонентных родаминовых красителей. Авторам удалось значительно увеличить мощность генерации с использованием смешанных растворов по сравнению с однокомпонентными растворами. Изменением относительной концентрации красителей в растворе удалось плавно перестроить частоту генерации другого. Теоретически рассмотрено влияние миграции энергии на параметры генерации.

Исследование миграции энергии в двух- или многокомпонентных растворах красителей представляет теоретический и практический интерес. Эти исследования могут способствовать дальнейшему развитию теории взаимодействия между растворенными молекулами, и могут решать такие проблемы, которые важны в биологии и в медицине с точки зрения практического применения. Не менее важным является использование смешанных растворов в качестве активной среды лазера, накачанного с импульсной лампой, с целью увеличения мощности излучения. Если донорные молекулы поглощают в той области спектра, в которой поглощение акцептора мало, излучательная и резонансная передача энергии от донора может увеличить населённость в генерирующей акцепторной компоненте и соответственно и мощность генерации, если не возникают другие, нежелательные с точки зрения лазерного эффекта процессы. Также целесообразным является использование смешанных растворов для увеличения поглощения при моноимпульсном возбуждении, если частота света накачки не совпадает с частотой максимума поглощения генерирующего красителя.

Раньше миграцию энергии в люминесцентных растворах красителей исследовали в маленьких объёмах, что дало возможность сделать существенные упрощения в экспериментальных методах и при теоретических анализах. Однако объём активной среды лазера на несколько порядков больше чем вышеуказанный объём. Такая же ситуация имеется при биологических проблемах. Поэтому исследование излучательной и резонансной передачи энергии в больших объёмах, представляет и самостоятельный интерес.

Для усовершенствования теории лазеров на красителях до сих пор не воспользовались экспериментальными результатами о генерации многокомпонентных смешанных растворов. Обычно эксперименты направили на исследование одного из параметров лазера, поэтому определение общих закономерностей было невозможно. Из-за вышеуказанных причин и с целью получения новых информации о процессах, происходящих в активных растворах,

мы начали новые исследования о генерации многокомпонентных растворов красителей.

В первой работе [1], которая была посвящена этой теме, мы исследовали генерацию смесей родамина В и родамина 6Ж. Рис. 1 показывает спектр поглощения и люминесценции компонент. Видно, что спектр люминесценции донора родамина 6Ж и спектр поглощения родамина В полностью перекрываются, и поэтому может происходить интенсивная излучательная и резонансная передача энергии.

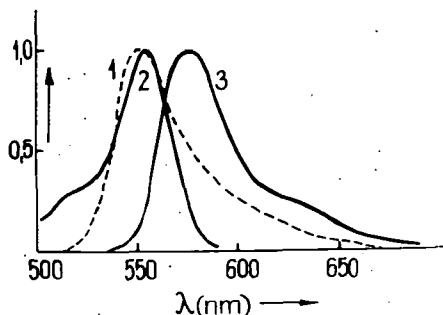


Рис. 1

Расположение спектров поглощения показывает, что при использовании смесей существенно увеличивается поглощение сплошного света накачки. При постепенном смешивании родамина 6Ж в родамин В энергия генерации увеличивается вдвое по сравнению с энергией генерации чистого родамина В. Это имело место при концентрации донора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. При дальнейшем увеличении концентрации донора энергия генерации резко уменьшается, что вызывается концентрационным тушением и оптической неоднородностью.

Помимо существенного изменения энергии генерации смещение длины волны генерации незначительно, спектр лазера шириной 3—5 нм смещается в область более коротких волн максимально на 5 нм.

В последнее время было опубликовано много работ, посвящённых генерации смешанных растворов. В работе [2] использовали смесь родамина 6Ж и крезил-фиолетового, и наблюдали увеличение энергии генерации и длины волны генерации при изменении концентрации компонент. В работе [3] получили подобные результаты для родамина 6Ж и родамина В. При этих исследованиях использовали кювету, которая позволяла отдельно расположить растворы в резонаторе. Анализируя результаты перестройки генерации, авторы пришли к выводу, что с точки зрения процессов, происходящих в активной среде, определяющую роль играют не межмолекулярные взаимодействия, а оптические эффекты. Авторы работы [4] трансформацию энергии путём излучательной передачи энергии осуществляли так, что лазерную кювету окружили донорным раствором красителя. Таким образом они получили небольшое увеличение энергии генерации. В этих и других, здесь не упомянутых, работах ограничились исследованием изменения только одного параметра лазера. Поэтому для получения общих закономерностей генерации на смешанных растворах необходимо проводить многосторонние исследования и усовершенствовать теорию лазеров.

Целью данной работы является описание различных особенностей акцептора родамина В как функцию концентрации донора, и выбор подходящей модели.

Мы проводили наши исследования в широкополосном резонаторе. Внутренний диаметр двухстенной кюветы был 3 мм, длина её была 80 мм. Внутренняя толщина внешней цилиндрической оболочки, которую наполнили спиртом или трансформирующим раствором, была 3 мм. Питание импульсной

лампы типа ИФП-800 было осуществлено конденсатором ёмкостью 0,3 мкф и заряжённого до напряжения 15 кв. Время нарастания фронта накачивающего света было меньше 0,5 мксек, а время генерации меньше 2 мксек.

Рис. 2 показывает новые экспериментальные результаты о генерации смесей родамина В и родамина 6Ж. Видно, что при увеличении концентрации донора энергия генерации увеличивается, а в области больших концентраций резко падает. Длина волны генерации существенно меняется. Эти результаты

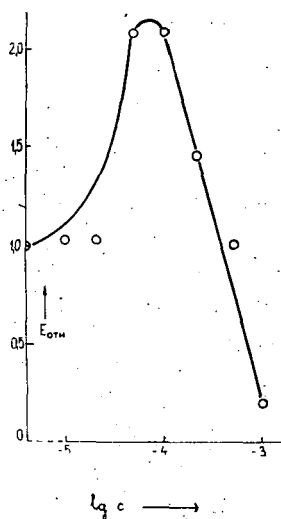


Рис. 2

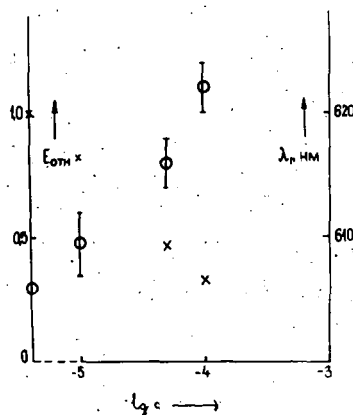


Рис. 3

полностью совпадают с результатами работы [1]. Напомним, что по расположению спектров мы ожидали увеличение энергии генерации смеси триафлавина и родамина 6Ж, однако на эксперимента оказалось, что даже небольшое количество триафлавина приводит к срыву генерации.

Мы проводили исследования при постоянной концентрации доноров ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/литр), изменяя концентрацию акцептора родамина В. Рис. 3 показывает полученные экспериментальные результаты. При увеличении концентрации родамина В длина волны генерации увеличивается, а энергия лазера уменьшается по сравнению с генерацией чистого родамина В. Очевидно, в этом случае при увеличении концентрации акцептора передача энергии уменьшает число возбуждённых донорных молекул, и генерация происходит в акцепторной компоненте. При малых концентрациях родамин В селективно меняет потери и поэтому вызывает перестройку генерации, но в самой генерации пока не участвует.

Для выяснения того, насколько вызвана перестройка генерации селективными потерями родамина В, на рис. 4 мы показываем зависимость длины волны генерации от концентрации родамина В (кривая 1), и данные, относящиеся к генерации родамина 6Ж, когда перестраивающая кювета в резона-

торе наполнена родамином В (кривая 2). Видно, что перестройки, полученные этими двумя способами, отличаются, особенно в области больших концентраций. По данным рис. 4 можно сделать вывод, что накачка родамина В, которой существенно способствует и передача энергии, играет важную роль в перестройке генерации.

Мы проводили измерения для исследования изменения энергии лазера с помощью трансформирующего раствора. Люминесцентный свет, излученный донорными молекулами раствора, которым наполнена внешняя оболочка кю-

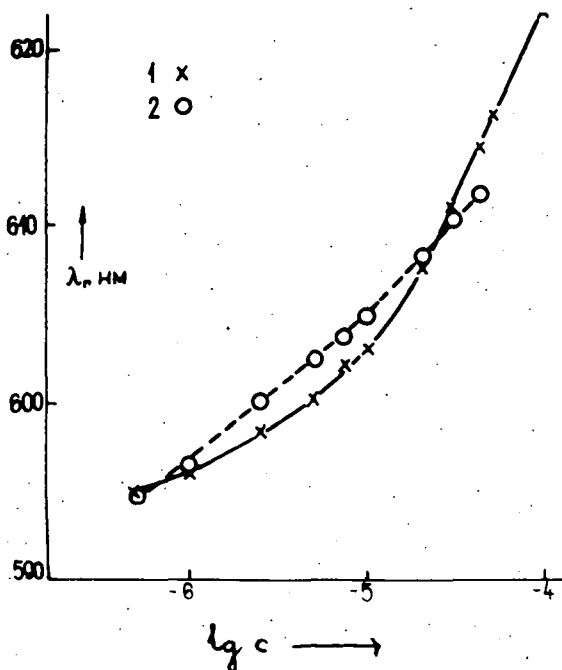


Рис. 4

веты, поглощается в активном растворе, и таким образом увеличивается энергия накачки. Спектры поглощения выбранных нами трансформирующих растворов расположены так по отношению к спектру поглощения активного раствора родамина 6Ж, чтобы энергия генерации не увеличивалась, а уменьшалась. Рис. 5 показывает энергию генерации раствора родамина В концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр, как функцию от концентрации трансформирующего раствора. Интересно, что излучательная передача энергии даже в случае родамина 6Ж не особо эффективна, хотя при генерации смесей этих двух красителей получили существенное увеличение энергии. Быстрое уменьшение энергии вызвано перекрытием спектров поглощения — особенно ультрафиолетовых полос.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что передача энергии при генерации смешанных растворов играет важную роль, но на разные лазер-

ные параметры влияет по разному, и при других условиях эксперимента влияние других процессов, происходящих в смешанных растворах, может быть существенным.

В дальнейшем мы излагаем основные идеи наших теоретических исследований, подробнее излагая соображения об излучательной передаче энергии, так как относящиеся сюда расчёты в будущем будут использованы.

На рис. 6 кружками обозначим донорные, а точками обозначим акцепторные молекулы. Непрерывной линией обозначим процесс излучательной передачи энергии, а прерывистой линией процесс резонансной передачи. Мы нарисовали первично возбуждённые центры в первый ряд, вторично возбуж-

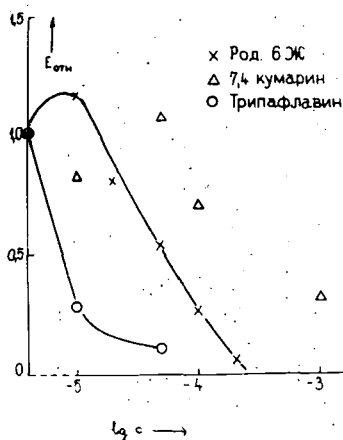


Рис. 5

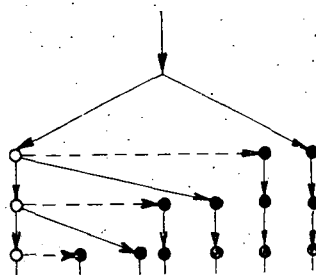


Рис. 6

ждённые центры во второй ряд и т. д. На рисунке видно, что эти процессы передачи энергии существенно увеличивают число возбуждённых акцепторных молекул. В случае двухкомпонентного раствора красителя коэффициент усиления $K_{yc}(\nu)$ можно задавать в следующем виде

$$K_{yc}(\nu) = \frac{h\nu}{v} \{n_3^1 B_{31}^1(\nu) - n_1^1 B_{13}^1(\nu) + n_3^2 B_{31}^2(\nu) - n_1^2 B_{13}^2(\nu)\} \quad (1)$$

где через n_i^j и n_1^i обозначили концентрацию i -ой компоненты в возбуждённом и в основном состоянии, а через $B^i(\nu)$ коэффициенты Эйнштейна. В соответствии с этим коэффициент усиления и все параметры лазера, содержащие населённость, можно определить только тогда, если известно число первично, вторично и т. д. возбуждённых молекул. Поэтому необходимо определить вероятности процессов передачи энергии, показанных на рис. 6.

При люминесцентных исследованиях определение вероятности передачи энергии производили для объёмов цилиндрической формы для случая, когда радиус цилиндра [5] был намного больше высоты цилиндра ($R/l \gg 1$). Облучение раствора проводили аксиально через основание цилиндра, а наблюда-

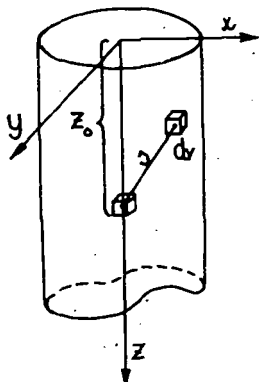


Рис. 7

емый свет люминесценции проходил в противоположном направлении. Так распределение первично возбужденных молекул можно было легко задавать. Для размеров кювет лазеров на красителях имеется обратная ситуация ($R/l \ll 1$). Свет накачки можно считать цилиндрически симметричным, и так как значение коэффициента поглощения в длинноволновой части сплошного спектра ксеноновой лампы другое, поэтому при обычно использованных концентрациях первично возбужденные центры равномерно распределяются по всему объему. Если концентрацию первично возбужденных донорных молекул принимаем за единицу, то концентрация акцепторных молекул будет $\frac{c_2 \eta_2}{c_1 \eta_1}$. Здесь c_i и η_i молярная концентрация и квантовый выход i -ой компоненты.

В работе [5] вводили величину A_{ij} для определения распределения излучательным способом возбужденных центров, которую можно выразить из люминесцентных характеристик и геометрических размеров раствора ($i, j = 1, 2$). A_{11} и A_{22} означают число возбужденных молекул донор-донорной и акцептор-акцепторной, а A_{12} донор-акцепторной излучательных передач энергии. Для кюветы, нарисованной на рис. 7, получается

$$\bar{A}_{ij}(z_0) = \int_0^\infty \eta_j(\lambda'') f_i(\lambda'') A_{ij}(z_0) d\lambda'' \quad (2)$$

где

$$A_{ij}(z_0) = \frac{k_j(\lambda)}{2} \int_0^\infty \left\{ Ei(-k(\lambda'') \sqrt{R^2 + (z - z_0)^2}) - Ei(-k(\lambda'') |z - z_0|) \right\} \frac{c_i \eta_i}{c_1 \eta_1} dz \quad (3)$$

и λ'' — длина волны света, испускаемого вторично возбужденными центрами, R — радиус кюветы, l — длина кюветы, z_0 — координата того элементарного объема dv_0 , из которого происходит вторичное возбуждение, z — расстояние от основания кюветы того элементарного объема раствора dv , в котором происходит вторичное возбуждение, $k_j(\lambda)$ и $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения компоненты и смешанного раствора. Интегралы в уравнениях [2] и [3] можно вычислить с помощью вычислительной машины для каждого конкретного случая, и так влияние излучательной передачи энергии на инверсию населенности, и через её на лазерные параметры, можно рассчитать. Такие расчёты ещё ведутся, и на основании этих расчётов мы продолжаем теоретическое и экспериментальное исследования генераций смешанных растворов.

Литература

- [1] Рац, Б., И. Кечкемети, Л. Козма: ЖПС 16, 914 (1972).
- [2] Schmidt, W., W. Appt, N. Wittekindt: Z. Naturforsch. 27 a, 37 (1972).
- [3] Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 33, 148 (1973).
- [4] Набойкин, Ю. В., Л. А. Озурйова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. Г. Тущенко: Опт. и спектр. 33, 1205 (1973).
- [5] Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. 10, 429 (1959).

LASING OF MIXED SOLUTIONS

L. Kozma, B. Rácz, I. Ketskeméty

Experimental results obtained for the generation of two-component rhodamine dye solutions are presented. The authors succeeded in increasing considerably the yield of generation compared with one-component solutions by using solutions of two components. The frequency of generation changes continuously with changing the relative concentration of the components, from the frequency of generation of one component to that of the other. The effect of energy transfer on the parameters of generation is theoretically investigated.

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova seires	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova seires	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 3—4,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 1—2,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 3,	1973.

A kiadásért felelős: Leindler László

A kézirat a nyomdába érkezett: 1973. nov. 26. Megjelenés: 1974. május
Példányszám: 550 Ábrák száma: 100 Terjedelem: 14 (A/5) ív
Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5602-50 A szabványok szerint
73-5274 — Szegedi Nyomda

INDEX

Открытие конференции:	
вступительное слово председателя оргкомитета профессора И. Кечкемети	323
<i>Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский</i> : Спектрально-временные характеристики генерации растворов сложных молекул	327
<i>У. Боярски</i> : Миграционно-резонансный перенос энергии возбуждения в люминесцирующих растворах	345
<i>D. Leupold, R. König and B. Voigt</i> : Red and Blue Fluorescence of Laser-Excited Cryptocyanine Dye Solutions	357
<i>M. Hauser and U. Klein</i> : Fluorescence and Excimer Kinetics in Micellar Detergent Solutions	363
<i>Г. П. Гуринович</i> : Энергетика и состояние молекул пигментов в растворах и биологических системах	375
<i>М. Фронцовяк, В. Герхольд, В. Сула</i> : Запоздывающие по времени спектры $ZnS_{hex}(Pb)$ фосфоров стимулированные светом рубинового лазера	393
<i>L. Szalay, J. Hevesi and E. Lehoczki</i> : Molecular Fluorescence and Photosynthesis	403
<i>L. Vize, F. Pintér and L. Gáti</i> : On First Order Coherence of the Radiation of a Dye-Laser	417
<i>Э. Фаркаш, Л. Козма, Ф. Пинтер</i> : Влияние фотореакции на параметры люминесценции генерирующих растворов	423
<i>И. Кечкемети, Л. Козма</i> : Об исследовании спонтанного и вынужденного излучения растворов органических красителей	429
<i>Л. Козма, Б. Рац, И. Кечкемети</i> : О генерации смешанных растворов	453

